

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/30681 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B44C (74) **Anwalt:** REINHARDT, Markus; Reinhardt Söllner Ganahl, Hausen 5b, 85551 Kirchheim b. München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11654 (81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, CZ, ID, JP, KR, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Oktober 2001 (09.10.2001) (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, DE, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, PT, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 50 949.5 13. Oktober 2000 (13.10.2000) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** FERRO GMBH [DE/DE]; Gutleutstrasse 215, 60327 Frankfurt am Main (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** CLAMER, Elisabeth [DE/DE]; Senetelderstrasse 61, 63069 Offenbach (DE). KRAUS-KLAPPER, Anne [DE/DE]; Waldstrasse 22, 65187 Wiesbaden (DE). SCHULZ, Andreas [DE/DE]; Blumenstrasse 62, 63069 Offenbach (DE). ZIMMER-BEUTEL, Elisabeth [DE/DE]; Südring 72, 63517 Rodenbach (DE).
- Erklärung gemäß Regel 4.17:**
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
— insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** NOBLE METAL PREPARATION AND USE THEREOF FOR PRODUCTION OF NOBLE METAL DECORATIONS BY MEANS OF DIRECT AND INDIRECT PRINTING

(54) **Bezeichnung:** EDELMETALLPRÄPARAT UND DESSEN VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON EDELMETALL-DEKOREN DURCH DIREKT- UND INDIREKTD RUCK

(57) **Abstract:** The invention relates to a noble metal preparation for the production of noble metal decorations on substrates which may be decoratively glazed, by means of direct printing and indirect printing (transfer methodology). The print quality of the preparation, containing the noble metal compounds and a binding agent system, on highly curved glass may be improved where transfer methodology is used, whereby the binding agent system comprises a resin mixture of (a) 25 to 50 wt. % of polyamide resins, (b) 5 to 30 wt. % of sulphurised recent resin, (c) 10 to less than 20 wt. % of rosin-modified resins, (d) 10 to 40 wt. % of alkylphenol resins and (e) 0 to 30 wt. % of other compatible resins, whereby two or more components of said resin mixture are in the form of a reaction product formed at 50 to 150 °C, or/and one or more components of said resin system or reaction products can themselves be present in the form of a reaction product, formed at 50 to 150 °C in the presence of a sulphur-containing gelling agent and the noble metal compounds.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Edelmetallpräparat zur Herstellung von Edelmetalldekoren auf dekorbrandfähigen Substraten durch Direktdruck und Indirektdruck (Abziehbildtechnik). Die Druckqualität der Edelmetallverbindungen und ein Bindemittelsystem enthaltenden Präparate auf stark gewölbtem Glas läßt sich, wenn die Abziehbildtechnik zur Anwendung kommt, dadurch verbessern, dass das Bindemittelsystem aus einem Harzgemisch aus (a) 25 bis 50 Gew.-% Polyamidharzen, (b) 5 bis 30 Gew.-% geschwefelten rezenten Harzen, (c) 10 bis weniger als 20 Gew.-% kolophoniummodifizierten Harzen, (d) 10 bis 40 Gew.-% Alkylphenolharzen und (e) 0 bis 30 Gew.-% anderen damit verträglichen Harzen, wobei zwei oder mehr Komponenten des genannten Harzgemischs in Form eines bei 50 bis 150 °C gebildeten Reaktionsproduktes oder/und wobei eine oder mehrere Komponenten des genannten Harzsystems oder Reaktionsproduktes desselben in Form eines in Anwesenheit eines schwefelhaltigen Gelierungsmittels und der Edelmetallverbindungen bei 50 bis 150 °C gebildeten Reaktionsproduktes anwesend sein können.

WO 02/30681 A2

**Edelmetallpräparat und dessen Verwendung zur Herstellung
von Edelmetalldekoren durch Direkt- und Indirektdruck**

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft neue Edelmetallpräparate zur
Herstellung von Edelmetalldekoren auf dekorbrandfähigen
Substraten, wie Glas, Keramik, Bone China und Porzellan,
sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Präparate
eignen sich zum Direktdruck sowie zum Indirektdruck,
10 weshalb sich die Erfindung auch auf die Verwendung des
Edelmetallpräparats sowie auf ein solches
Edelmetallpräparat enthaltendes Abziehbild richtet.

Es sind bereits verschiedene Edelmetallpräparate,
insbesondere Goldpräparate, bekannt, die mittels Direkt-
15 oder Indirektdruck, also mittels der Abziehbildtechnik, auf
dekorbrandfähigen Substraten appliziert werden können und
im Dekorbrand zu einem glänzenden oder polierfähigen
Edelmetalldekor führen. Präparate, die zu glänzenden
Dekoren führen, werden als Glanzgoldpräparate bezeichnet.
20 Glanzgoldpräparate enthalten eine oder mehrere in einem
organischen Medium im wesentlichen lösliche organische
Edelmetallverbindungen. Typische Edelmetallverbindungen für
Glanzedelmetallpräparate sind sogenannte Resinate,
insbesondere aber Sulforesinate, also Thiolate von
25 Terpenthiolen, sowie synthetische Edelmetallthiolate
verschiedener anderer organischer Mercaptoverbindungen.
Sogenannte Polieredelmetallpräparate, insbesondere
Poliergoldpräparate, enthalten das Edelmetall in Form von
im Medium löslichen und/oder unlöslichen Verbindungen, wie
30 z.B. Goldsulfid, sowie vielfach elementare Edelmetalle in
Pulverform. Üblicherweise enthalten solche Präparate auch
ein oder mehrere lösliche Flußmittel, insbesondere
organische Verbindungen, wie Resinate, Carboxylate und
Alkoholate, insbesondere von Elementen aus der Reihe Rh,

Bi, Cr, V, Ni, Co, Fe, Sn, Zr, Ta, Si, B und Al, die auf die Ausbildung des Edelmetallfilms und seine Haftung auf dem Substrat beeinflussen. Ein Medium, das sich auch in Präparaten für Abziehbilder eignet, besteht im wesentlichen
5 aus einem oder mehreren miteinander verträglichen Bindemitteln und Lösungsmitteln für die Harze und Edelmetallverbindungen, oder es kann weitgehend lösungsmittelfrei sein und im wesentlichen aus thermoplastischen, bei Applikationstemperatur flüssigen
10 Harzen und gegebenenfalls wachsartigen Verbindungen bestehen. Beispielfhaft wird auf die US-Patente 3,092,504 und 3,163,665 , die DE-AS 14 21 865 und die EP-B 0 440 877 verwiesen.

Bei der für den Indirektdruck benötigten Abziehbilder wird
15 auf einen Träger, insbesondere ein mit einer wasserlöslichen Leimschicht oder einer Wachsschicht versehenes Papier direkt oder auf eine Unterlageschicht eine aus dem Edelmetallpräparat bestehende oder dieses enthaltende Bildschicht aufgebracht und diese Schicht
20 unmittelbar oder nach Aufbringen einer einen Glasfluß enthaltenden Zwischenschicht überfilmt. Beispielfhaft wird auf die DE-AS 12 32 168, DE 36 16 547 C1 und DE 31 22 546 C2 verwiesen.

Obgleich die im Medium der Edelmetallpräparate enthaltenen
25 Bindemittel beim Brand verbrennen, haben sie einen erheblichen Einfluß auf die Qualität des Dekors. Es wurde festgestellt, daß in Abhängigkeit vom verwendeten Bindemittelsystem oft zu dunkle Dekore, Dekore mit einem Glanzschleier oder/und ungenügendem Ausbrand sowie
30 ungenügender Haftung entstehen können. Eine weitere Ursache für Dekorfehler kann darin bestehen, daß lösliche Edelmetallverbindungen beim Überfilmen aus der Bildschicht herausgelöst werden, was zu verminderter Brillanz, roten Säumen und zur Schleierbildung und/oder unscharfen Dekoren

führt. Bei Abziehbildern kommen Dekorfehler durch Risse hinzu.

Zur Lösung oder Minderung der genannten Probleme wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Gemäß DE-AS 12 32 168 wurde zwischen der Bildschicht und der Überzugsschicht eine für die Überzugsschicht undurchdringliche Schutzschicht aus einem oxidierbaren oder polymerisierbaren, ein Alkyd-, Phenol-, Harnstoff- oder Epoxyharz oder trockenes Öl enthaltenden Materials angeordnet. Die zusätzliche Schicht mindert die Dekorsäume, erhöht aber den Aufwand.

Die Bildschicht der Abziehbilder gemäß DE-PS 36 16 547 basiert auf einem 8 bis 30 Gew.-% eines thermoplastischen Harzes enthaltenden Glanzedelmetallpräparats. Als thermoplastisches Harz wird ein Harz aus der Reihe Asphaltharz, Polyamidharz, Maleinatharz, Phenolharz, Ketonharz und Epoxidharz eingesetzt. Die Verwendung nur eines Harztyps führt zu qualitativ in der einen oder anderen Richtung unbefriedigenden Abziehbilder. Während, wie von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung festgestellt wurde, ein thermoplastisches Polyamidharz zwar zu einer befriedigenden Flexibilität und Dehnbarkeit und damit Reißfreiheit der Abziehbilder führt, ist hiermit keine ausreichende Verträglichkeit mit den organischen Edelmetallverbindungen und Flußmittelverbindungen gewährleistet, mit der Folge, daß Dekorfehler, insbesondere ein ungenügender Glanz, und/oder Störungen bei der Applikation, wie insbesondere ein ungenügender Verlauf, auftreten. Maleinatharze führen zwar oft zu glänzenden, gleichzeitig aber zu ästhetisch zu dunklen Dekoren; Phenolharze führen oft zu ungenügendem Ausbrand und damit zu ungenügendem Glanz und/oder ungenügender Haftung. Das zuvor gewürdigte Dokument lehrt keine Bindemittelgemische zur Überwindung der Probleme.

Aus der DE-AS 14 21 865 ist bekannt, in Edelmetallpräparaten auch Medien mit mehr als einem

Bindemittel einzusetzen, etwa ein Gemisch aus einem Kolophoniumharz und Asphaltharz. Eine solche Kombination führt aber in Abziehbildern zu Dekorfehlern, unter anderem Risse.

5 Ein im Handel erhältliches Glanzgoldpräparat für den Indirektdruck auf Glas und Bone China ist das Produkt GGP 1230 der Firma Heraeus. Dieses Produkt erlaubt zwar die Herstellung rißfreier und glänzender Dekore, jedoch wird die Spülmaschinenbeständigkeit, also die Haftung auf Glas,
10 als ungenügend angesehen. Bereits nach 20 Spülgängen in einer Gläserspülmaschine treten sichtbare Dekorschädigungen auf. Auf Bone China wurde mit GGP 1230 kein glatter Goldfilm erhalten. Die Haftung von Dekoren auf verschiedenen Substraten hängt sowohl vom Flußmittelsystem
15 als auch vom Bindemittelsystem ab. Die Zusammensetzung des Bindemittelsystems dieses Präparats ist nicht im Detail analytisch erfaßbar, jedoch machen Amidgruppen die Anwesenheit eines Polyamids wahrscheinlich. Ein weiteres Präparat - GGP 1215 / Heraeus - enthält Amidgruppen und
20 Strukturelemente von Kolophonium; dieses Harz eignet sich zwar für Porzellan und Steingut, nicht aber für Glas.

Die DE-OS 198 31 141 A1 lehrt ein Edelmetallpräparat zur Herstellung von Edelmetalldekoren auf dekorbrandfähigen Substraten durch Direktdruck und Indirektdruck
25 (Abziehbildtechnik). Die Druckqualität der Edelmetallverbindungen und ein Bindemittelsystem enthaltenden Präparate läßt sich dadurch verbessern, daß das Bindemittelsystem aus einem Harzgemisch aus (a) 25 bis 40 Gew.-% Polyamidharzen, (b) 5 bis 30 Gew.-% geschwefelten
30 rezenten Harzen, (c) 20 bis 55 Gew.-% kolophoniummodifizierten Harzen, (d) 0 bis 30 Gew.-% Alkylphenolharzen und (e) 0 bis 30 Gew.-% anderen damit verträglichen Harzen oder aus bei 50 bis 150 °C gebildeten Reaktionsprodukten des Harzgemischs oder/und aus in
35 Anwesenheit eines schwefelhaltigen Geliermittels bei 50 bis

150 °C gebildeten Reaktionsprodukten des die Edelmetallverbindungen enthaltenden Harzgemischs oder Reaktionsgemischs desselben besteht. Obgleich derartige Präparate auf ebenen und schwach gewölbten Gläsern ein
5 gutes Eigenschaftsprofil zeigen, kommt es bei der Anwendung derselben mittels der Abziehbildtechnik bei stark gewölbten Gläsern zu Rissen in den Abziehbildern beziehungsweise Dekoren.

Aufgabe der Erfindung ist es, weitere Edelmetallpräparate,
10 insbesondere Glanzgoldpräparate, bereitzustellen, die sich für die Herstellung von Abziehbildern eignen und auch auf stark gewölbtem Glas zu qualitativ hochwertigen, insbesondere hellen, glänzenden, rißfreien und gut ausbrennenden Dekoren mit verbesserter
15 Spülmaschinenresistenz führen.

Gefunden wurde ein Edelmetallpräparat, das den Anforderungen an die Eignung für qualitativ hochwertige Abziehbilder gerecht wird, wobei der Kern in einem erfindungsgemäßen Bindemittelsystem liegt. Gegenstand der
20 Erfindung ist damit ein Edelmetallpräparat zur Herstellung von Edelmetalldekoren auf dekorbrandfähigen Substraten, enthaltend eine oder mehrere Edelmetallverbindungen von Au, Ag, Pd oder Pt,
25 ein Medium, dessen Bindemittelsystem ein Polyamid- und Kolophoniumharz enthält, und ein oder mehrere Flußmittel, gekennzeichnet durch ein Bindemittelsystem aus einem Harzgemisch aus
30 (a) 25 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamidharze,
(b) 5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer geschwefelten rezenten Harze, insbesondere geschwefeltem Dammarharz,
(c) 10 bis weniger als 20 Gew.-% eines oder mehrerer kolophoniummodifizierten Harze,
35 (d) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylphenolharze

und

(e) 0 bis 30 Gew.-% anderen Harzen, ausgenommen nicht-plastifizierenden Resolen, wobei zwei oder mehr Komponenten des genannten Harzgemischs in Form eines bei 50 bis 150 °C gebildeten Reaktionsproduktes oder/und wobei eine oder
5 mehrere Komponenten des genannten Harzsystems oder Reaktionsprodukte aus mindestens zwei Harzkomponenten in Form eines in Anwesenheit eines schwefelhaltigen Gelierungsmittels und der Edelmetallverbindungen bei 50 bis
10 150 °C gebildeten Reaktionsproduktes anwesend sein können.

Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des Edelmetallpräparats.

Kolophoniummodifiziertes Harz und Alkylphenolharz sind im bevorzugten Bindemittelsystem im Gewichtsverhältnis von 1
15 zu 1 bis 1 zu 2 enthalten. Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden außer dem geschwefelten rezenten Harz, dem Alkylphenolharz und dem Polyamidharz mindestens zwei unterschiedliche kolophoniummodifizierte Harze im Gewichtsverhältnis von 10 zu 1 bis 1 zu 10 eingesetzt.

20 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht das Bindemittelsystem im wesentlichen aus 15 bis 19,5 Gew.-% eines oder mehrerer kolophoniummodifizierten Harze, 8 bis 20 Gew.-% geschwefeltem Dammarharz, 30 bis 45 Gew.-% Polyamidharz und 25 bis 35 Gew.-% Alkylphenolharz, wobei
25 Harzkomponenten untereinander oder/und in Gegenwart der Edelmetallverbindungen und eines schwefelhaltigen Gelierungsmittels bei 50 bis 150 °C Reaktionsprodukte gebildet haben können.

Ein weiterer Gegenstand ist ein Abziehbild, dessen
30 dekorbildende Schicht unter Verwendung des erfindungsgemäßen Edelmetallpräparats erzeugt wurde. Das Edelmetallpräparat läßt sich durch ein übliches Direktdruckverfahren oder durch Indirektdruck, also unter Verwendung des das Präparat in der Bildschicht enthaltenden

Abziehbilds, auf ein dekorbrandfähiges Substrat, wie Glas, Keramik, Porzellan, Bone China und andere silikatische Materialien applizieren und unter üblichen Bedingungen darauf einbrennen, wobei qualitativ hochwertige Dekore
5 erhalten werden.

Bei den erfindungsgemäßen Edelmetallpräparaten kann es sich um Glanzedelmetall- oder Polieredelmetallpräparate handeln. Bevorzugt sind Glanzpräparate, insbesondere Glanzgoldpräparate, welche außer einer oder mehreren
10 Goldverbindungen Verbindungen von Silber und/oder Platin oder Palladium zur Farbmodifizierung enthalten. Glanzgoldmetallpräparate enthalten üblicherweise 6 bis 15 Gew.-% Edelmetalle in Form von im Medium löslichen organischen, insbesondere schwefelhaltigen Verbindungen,
15 wie Sulforesinaten und anderen Thiolaten. Poliergoldpräparate enthalten alternativ oder zusätzlich zu organischen löslichen Goldverbindungen anorganische unlösliche Edelmetallverbindungen und/oder elementares Edelmetall; der Goldgehalt derartiger Polierpräparate liegt
20 im allgemeinen im Bereich von 15 bis 40 Gew.-%.

Das Medium erfindungsgemäßer Präparate kann lösungsmittelhaltig oder lösungsmittelfrei sein. Der Bindemittelgehalt bevorzugter lösungsmittelhaltiger Präparate liegt üblicherweise im Bereich von 10 bis 30
25 Gew.-%. Die Viskosität der Präparate läßt sich außer durch die Harzkombination durch die Menge und Art eines oder mehrerer Lösungsmittel und/oder durch eine thermische Behandlung der Bindemittelkombination und/oder durch eine Gelierung des Edelmetallverbindungen enthaltenden Mediums
30 in Gegenwart eines schwefelhaltigen Geliermittels bei erhöhter Temperatur einstellen. Zur Herstellung von Siebdruckpasten wird vorzugsweise das Gemisch aus den einzelnen Bindemitteln oder einem thermisch vorbehandelten Gemisch derselben in Gegenwart der dekorbildenden
35 Edelmetallverbindungen und eines schwefelhaltigen

Geliermittels geliert. Unter Gelierung wird hierbei eine Vernetzung verstanden, die aber einen Siebdruck noch ermöglicht.

Erst die Kombination des Harze aus den vorgenannten vier
5 Klassen enthaltenden Bindemittelsystems macht es möglich,
ein für Abziehbilder geeignetes Präparat mit hoher
Dekorqualität zu erhalten. Die Kombination aus dem
gegenüber dem Stand der Technik geringeren Anteil an
Kolophoniumharz und dem obligatorischen Einsatz eines
10 Alkylphenolharzes gibt in Verbindung mit dem geschwefelten
Dammarharz und Polyamidharz die erforderliche hohe
Flexibilität, die auf stark gewölbtem Glas zu rissfreien
Dekoren führt. Die Nachteile der Polyamidharze werden durch
die anderen Harze behoben. Hier kommt dem geschwefelten
15 Naturharz bezüglich der Glanzbildung überraschend große
Bedeutung zu.

Außer aus der genannten Harzkombination kann das
Bindemittelsystem auch zwei oder mehr Harzkomponenten des
Systems in Form von bei der Herstellung des Präparats bei
20 50 bis 150 °C, insbesondere 80 bis 140 °C, daraus
gebildeten Reaktionsprodukten bestehen. Analog hierzu
können auch ein oder mehr Harzkomponenten in Form von in
Gegenwart von Edelmetallverbindungen und schwefelhaltigen
Geliermitteln gebildeten Reaktionsprodukten eingesetzt
25 werden.

Gemäß der für siebdruckfähige Edelmetallpräparate
bevorzugten Alternative handelt es sich bei dem
Bindemittelsystem um Reaktionsprodukte, wie sie aus der
vorgenannten Harzkombination in Gegenwart eines
30 schwefelhaltigen Gelierungsmittels und der
Edelmetallverbindungen bei 50 bis 150 °C gebildet werden
können. Als Gelierungsmittel können Mittel eingesetzt
werden, wie sie aus der Gummi-Vulkanisation bekannt sind,
Beispiele sind Schwefel, Polysulfide, organische Di- und
35 Oligosulfide, Sulfenamide, Dithiocarbamate, besonders

bevorzugt wird Dithio-4,4'-dimorpholin. Die Einsatzmenge Schwefelungsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%. Bei der zweckmäßigerweise in Gegenwart des Lösungsmittels durchgeführten Gelierung steigt die Viskosität des Präparats an. Vermutlich kommt es zur S-Brückenbildung zwischen Bestandteilen des schwefelhaltigen Bindemittelsystems und/oder mit den schwefelhaltigen Edelmetallverbindungen. Durch die Gelierung wird das erforderliche Viskositätsverhalten erzielt; zudem werden die Lagerstabilität des Präparats und das Einbrennverhalten verbessert.

Unter den Alkylphenolharzen werden solche Alkylphenol-Formaldehyd-Harze verstanden, deren para-, gegebenenfalls auch meta-Stellung im Phenol alkylsubstituiert ist, insbesondere mit einer tert.-Butyl-, Diisobutyl- oder Phenylgruppe, so daß diese Harze nicht oder in geringerem Umfang vernetzen. Die Harze wiesen ein Erweichungspunkt im Bereich von 40 bis 120 °C auf und sind in Benzinkohlenwasserstoffen löslich oder verdünnbar. In Betracht kommen Harze, wie sie in Kittel "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen" (1961), Band I.1, Seiten 341-346 beschrieben sind.

Unter den Polyamidharzen sind solche geeignet, wie sie als Lackharze und Schmelzkleber Verwendung finden. Der Erweichungspunkt der Polyamidharze liegt insbesondere im Bereich von 50 bis 150 °C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 120 °C. Es handelt sich im allgemeinen um aliphatische Polyamide mit Strukturelementen einer Dicarbonsäure und/oder eines Diamins mit mehr als 8 C-Atomen; bevorzugte Dicarbonsäurekomponente in den Polyamiden sind Dimer-Fettsäuren.

Bei den geschwefelten rezenten Harzen handelt es sich um geschwefelte Harze lebender Bäume. Einige dieser Naturharze weisen Terpenstrukturen auf. Geschwefelte Harze auf der Basis von Sesquiterpenen, Di- und insbesondere Triterpenen

werden bevorzugt. Bei der Schwefelung der Terpenharze nehmen diese in Form von Thioetherbrücken, Di- und Oligosulfidbindungen und Thiolgruppen teilweise erhebliche Mengen Schwefel auf. Erfindungsgemäß zu verwendende
5 geschwefelte Harze enthalten bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Schwefel. Besonders bevorzugt wird geschwefeltes Dammarharz mit einem S-Gehalt von 5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 12 Gew.-%.

Geeignete kolophoniummodifizierte Harze sind solche, die
10 als Lackharze Anwendung finden. Derartige Harze weisen ein Erweichungspunkt im Bereich von 50 bis 160 °C, insbesondere 80 bis 140 °C auf. Es handelt sich beispielsweise um Glycerinester von Kolophonium, Ester von primären zwei- bis sechswertigen Alkoholen, wie Pentaerythrit,
15 Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Dipentaerythrit und Neopentylglykol, mit Kolophonium, Glycerin- und Pentaerythritester von maleinsäuremodifiziertem Kolophonium sowie kolophoniummodifizierte Phenolharze. Beispiele für
20 solche Harze sowie deren Alkoholkomponente, Säurezahl, Farbe und Löslichkeit können gängigen Lacktabellen entnommen werden (beispielsweise Karsten, Lackrohstofftabellen (1987), 8. Auflage, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover).

Bei der Auswahl der Harzbestandteile im Rahmen dieser
25 Erfindung wird der Fachmann durch orientierende Vorversuche sicherstellen, daß die Komponenten untereinander verträglich und im gewählten Lösungsmittelsystem löslich sind. Diese Testung ist insbesondere dann nötig, wenn in solchen Präparaten
30 zusätzlich andere Harze (e) mitverwendet werden. Während unter den fakultativ anwesenden anderen Harzen, beispielsweise Asphaltarze, den Ausbrand nicht stören, haben sich nicht-plastifizierende Resole als ungeeignet erwiesen.

Lösungsmittelhaltige Präparate enthalten im allgemeinen 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 55 Gew.-%, eines oder mehrerer Lösungsmittel. Geeignet sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische Kohlenwasserstoffe, 5 insbesondere Hydroaromaten, wie Tetralin, und Terpenkohlenwasserstoffe, Ketone und Alkohole. Der Siedepunkt der Lösungsmittel liegt zweckmäßigerweise oberhalb 110 °C, insbesondere im Bereich von etwa 140 bis 230 °C. Vorzugsweise enthält das Präparat mehr als ein 10 Lösungsmittel, etwa ein Gemisch aus im wesentlichen einem Hydroaromaten, einem Terpenkohlenwasserstoff, einem Terpenalkohol und/oder carbocyclischen Keton oder/und Alkohol.

Lösungsmittelfreie oder zumindest lösungsmittelarme 15 Präparate enthalten zur Einstellung optimaler Druckeigenschaften zweckmäßigerweise wachsartige Verbindungen, etwa als Lösungsvermittler, Einstellung des Erweichungspunktes und Viskosität-Temperaturverhalten. Geeignete Stoffe sind Polyolefinwachse, Fettalkohole, 20 Fettamide und Polyalkylenglykole. Erfindungsgemäße Präparate können zusätzlich übliche Weichmacher, wie Dibutylphthalat, enthalten.

Die Herstellung der Präparate umfaßt ein Abmischen und Homogenisieren der Bindemittel. Zweckmäßigerweise werden 25 die einzelnen Harze bei 50 bis 150 °C unter Rühren hintereinander miteinander in Kontakt gebracht, wobei im Falle lösungsmittelhaltiger Systeme Lösungsmittel anwesend sein können. Gemäß einer bevorzugten Ausführung werden ein geschwefeltes rezentes Harz, etwa geschwefeltes Dammarharz, 30 und ein oder mehrere kolophoniummodifizierte Harze in einem alkyларomatischen Lösungsmittel bei 80 bis 140 °C bis zur Homogenität gerührt, anschließend wird, soweit anwesend, das Alkylphenolharz zugegeben und erneut homogenisiert und zuletzt das Polyamidharz eingetragen und bei der genannten 35 Temperatur homogenisiert. In das Bindemittelsystem werden

die Edelmetallverbindungen eingetragen. Sofern erwünscht, und dies entspricht einer besonders bevorzugten Ausführung für siebdruckfähige Pasten, wird das Gemisch mit 0,1 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%, eines

5 schwefelhaltigen Gelierungsmittels bei 50 bis 150 °C, vorzugsweise 80 bis 140 °C, geliert. Die Einsatzmenge an Schwefelungsmittel richtet sich nach der gewünschten

10 Verarbeitungsviskosität. Präparate mit niedrigem Bindemittelgehalt machen einen erhöhten Einsatz an Schwefelungsmittel zweckmäßig. Bei dieser Gelierung werden

Edelmetallthiolats über Sulfid-, Disulfid- oder Oligosulfidbrücken vernetzt. Schwefelbar sind solche Bindemittel, welche ungesättigt sind und/oder bereits

15 teilweise geschwefelt sind. Die Flußmittel können vor oder nach der thermischen Behandlung mit einem Schwefelungsmittel zugegeben werden. Die erfindungsgemäßen

Präparate enthalten in allgemein üblicher Menge ein oder mehrere dem Fachmann bekannte Flußmittel. Üblicherweise

20 sind als Flußmittel organische Verbindungen von Rh, Cr und Bi anwesend, häufig aber zusätzlich weitere Verbindungen, etwa solche von Si, Al, Co, Ni, Sn, Ta, Ti und V.

Die erfindungsgemäßen Präparate lassen sich zur Herstellung von Abziehbildern verwenden. Derartige Abziehbilder

25 umfassen eine Trägerunterlage mit einer üblichen wasserlöslichen oder thermisch erweichenden Trennschicht, eine dekorbildende Schicht aus dem erfindungsgemäßen Edelmetallpräparat und eine filmbildende Überzugsschicht aus einem üblichen Filmbildner, etwa einem Methacrylatharz.

30 Die Abziehbilder können zusätzlich eine zwischen der Trennschicht und Bildschicht angeordnete Unterlageschicht und/oder eine zwischen der Bildschicht und Überzugsschicht angeordnete Deckschicht aufweisen. Bei der Unterlageschicht kann es sich um eine Oxide und/oder Glasfritte enthaltende

35 Schicht handeln, wodurch die Haftung verbessert und/oder matte Dekore erhältlich sind (siehe z.B. DE-PS 31 22 546).

Bei der Deckschicht handelt es sich beispielsweise um eine Glasfritte enthaltende Schicht, wodurch abriebfeste Dekore erhaltlich sind (siehe z.B. DE-PS 36 16 547). Die Bildschicht wird in üblicher Weise appliziert, vorzugsweise
5 mittels Siebdruck.

Sowohl das erfindungsgemäße Edelmetallpräparat als auch das ein solches Präparat enthaltende Abziehbild lassen sich in bekannter Weise zur Herstellung von edelmetallischen Dekoren auf dekorbrandfähigen Substraten verwenden. Beim
10 Direktdruck lassen sich übliche Druckverfahren heranziehen, wie Siebdruck und Tampondruck. Selbstverständlich ist auch die Applikation des Präparats durch Pinseln oder mittels einer Rändermaschine möglich. Substrate für den Direkt- und Indirektdruck sind beispielsweise Glas, Keramik, Bone China
15 und Porzellan. Das auf den Träger aufgebrachte Dekor wird in bekannter Weise unter auf das Substrat abgestimmten Brennbedingungen eingebrannt.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Präparate mittels Direktdruck oder Indirektdruck führt zu qualitativ
20 hochwertigen Dekoren. Glanzpräparate führen zu hellen, glänzenden und rißfreien Dekoren. Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

Beispiele

Herstellung der Präparate (allgemeine Vorschrift)

25 Eine 50 gew.-%ige Lösung von geschwefeltem Dammarharz (gD) in einem Gemisch aus Pineöl und Toluol mit einem S-Gehalt der Lösung von 9,1 % und das Kolophoniumharz aus der Reihe der Glycerinester von maleinsäuremodifiziertem Kolophonium (Erweichungspunkt 142 °C) wurden in Gegenwart eines
30 Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels bei 125 °C homogenisiert. Anschließend wurde ein Alkylphenolharz mit einem Schmelzbereich von 50 bis 60 °C (= APH) zugegeben und bei 125 °C homogenisiert. Schließlich wurde ein Polyamidharz

auf der Basis eines Fettsäuredimers mit einem Erweichungspunkt von etwa 100 °C (= PA) bei der gleichen Temperatur in das System eingearbeitet. Bei der gewählten Temperatur konnten reaktive Gruppen der Harze miteinander
5 reagieren. Zum Bindemittelsystem wurden die Edelmetallverbindungen sowie Flußmittel und, sofern notwendig, weitere Lösungsmittel zugefügt.

Da die Herstellung der Präparate des in der Tabelle angegebenen Beispiels und Vergleichsbeispiels eine
10 Gelierung umfaßte, erfolgte diese vor Zugabe der Flußmittel, indem zum die dekorbildenden Edelmetallverbindungen enthaltenden, wie oben angegeben hergestellten Bindemittelsystem das Gelierungsmittel Di-
4,4'-morpholino-disulfid zugegeben und die Gelierung bei
15 110 bis 120 °C durchgeführt wurde. Im Vergleichsbeispiel und erfindungsgemäßen Beispiel wurde als Geliermittel 1,0 g Di-4,4'-morpholino-disulfid eingesetzt.

Im Beispiel und Vergleichsbeispiel wurde eine Flußmittelkombination eingesetzt, welche folgende Metalle
20 in Form von Resinaten enthielten (Gew.-%):
0,03 Rh; 0,05 Si; 0,04 Cu; 0,02 B; 0,04 Bi; 0,03 Zr;
0,10 S; 0,06 V.

Das erfindungsgemäße Präparat enthielt zusätzlich zum Pineöl des geschwefelten Dammars als Lösungsmittel Tetralin
25 und cycloaliphatische Alkohole. Das Präparat des Vergleichsbeispiels enthielt zusätzlich Alkyларomaten, Cyclohexanon, Benzylalkohol und Methylcyclohexanol. Die Druckviskosität der Pasten lag im Bereich von 2000 bis 10.000 mPa's.

30 Die Präparate des Beispiels und Vergleichsbeispiels des nächstliegenden Standes der Technik wurden unter Einsatz eines Goldsulforesinats (50 % Au) durchgeführt; der Au-Gehalt der Präparate betrug jeweils 9,8 Gew.-%. Die

Präparate enthielten zusätzlich 5 Gew.-% eines Silbermercaptids (20 % Ag).

Zum Indirektdruck wurden in üblicher Weise Abziehbilder hergestellt und auf stark gewölbten Biergläsern appliziert.

- 5 Die Druckpaste wurde mittels Siebdruck auf Metapapier aufgetragen, getrocknet und dann mit einer handelsüblichen Filmlösung (80450 der Firma dmc²) überfilmt.

Brennbedingungen auf Glas: Aufheizung in 1 h auf 600 °C, 15 min. Haltezeit, Abkühlen 1 h auf 25 °C.

- 10 Details zur Zusammensetzung der Bindemittelsysteme der Präparate sowie Brennergebnisse nach Indirektdruck auf Glas sind der Tabelle zu entnehmen.

Tabelle:

	Bindemittel				Dekorqualität
	gD *)	APH	PA	K	
Vergleichs- beispiel	2,4	2	6,25	6,5	Dekorrisse; glänzend
Beispiel	1,9	5,0	6,5	3,0	sehr gut; rissfrei; glänzend; gut haftend

*) Angabe bezieht sich auf lösungsmittelfreies Harz

Patentansprüche

1. Edelmetallpräparat zur Herstellung von
Edelmetalldekoren auf dekorbrandfähigen Substraten,
enthaltend
5 eine oder mehrere Edelmetallverbindungen von Au, Ag,
Pd oder Pt,
ein Medium, dessen Bindemittelsystem ein Polyamid- und
Kolophoniumharz enthält, und
ein oder mehrere Flußmittel,
10 gekennzeichnet durch ein
Bindemittelsystem aus einem Harzgemisch aus
(a) 25 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamidharze,
(b) 5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer geschwefelten
rezenten Harze, insbesondere geschwefeltem Dammarharz,
15 (c) 10 bis weniger als 20 Gew.-% eines oder mehrerer
kolophoniummodifizierten Harze,
(d) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer
Alkylphenolharze und
(e) 0 bis 30 Gew.-% anderen Harzen, ausgenommen nicht-
20 plastifizierenden Resolen, wobei zwei oder mehr
Komponenten des genannten Harzgemischs in Form eines
bei 50 bis 150 °C gebildeten Reaktionsproduktes
oder/und wobei eine oder mehrere Komponenten des
genannten Harzsystems oder Reaktionsprodukte aus
25 mindestens zwei Harzkomponenten in Form eines in
Anwesenheit eines schwefelhaltigen Gelierungsmittels
und der Edelmetallverbindungen bei 50 bis 150 °C
gebildeten Reaktionsproduktes anwesend sein können.
2. Edelmetallpräparat nach Anspruch 1,
30 dadurch gekennzeichnet,
daß im Bindemittelsystem ein kolophoniummodifiziertes
Harz und ein Alkylphenolharz im Gewichtsverhältnis von
1 zu 1 bis 1 zu 2 anwesend sind.

3. Edelmetallpräparat nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß das die Edelmetallverbindungen und die Harze oder
das Reaktionsgemisch derselben enthaltende Gemisch
5 mittels 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Präparat,
eines schwefelhaltigen Geliermittels geliert wurde.
4. Edelmetallpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß es 20 bis 60 Gew.-% Lösungsmittel mit einem
10 Siedepunkt oberhalb 110 °C aus der Reihe aromatischer,
cycloaliphatischer und hydroaromatischer
Kohlenwasserstoffe, insbesondere Hydroaromaten und
Terpene, Ketone und Alkohole enthält.
5. Edelmetallpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß es 10 bis 30 Gew.-% Bindemittelsystem enthält.
6. Edelmetallpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als geschwefeltes rezentes Harz geschwefeltes
20 Dammarharz enthält und das/die
kolophoniummodifizierte(n) Harz(e) ausgewählt ist
(sind) aus der Reihe der Glycerin- oder
Pentaerythritester von Kolophonium oder Glycerinester
von maleinsäuremodifiziertem Kolophonium.
- 25 7. Edelmetallpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Bindemittelsystem im wesentlichen aus 15 bis
19,5 Gew.-% eines oder mehrerer
kolophoniummodifizierten Harze, 8 bis 20 Gew.-%
30 geschwefeltem Dammarharz, 30 bis 45 Gew.-% Polyamidharz
und 25 bis 35 Gew.-% Alkylphenolharz besteht, wobei
Harzkomponenten untereinander oder/und in Gegenwart der
Edelmetallverbindungen und eines schwefelhaltigen

Gelierungsmittels bei 50 bis 150 °C Reaktionsprodukte gebildet haben können.

8. Edelmetallpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
5 daß das ein oder mehrere lösliche organische Edelmetallverbindung(en) enthaltende Medium vor oder nach Zugabe des/der Flußmittel(s) in Gegenwart von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Präparat, eines oder mehrerer Gelierungsmittels aus der Reihe der
10 Sulfenamide, Dithioamide oder einer anderen organischen Verbindung mit einer Di-, Tri- oder Tetrasulfidbrücke bei einer Temperatur von 50 bis 150 °C 5 bis 90 Minuten geliert wurde.
9. Edelmetallpräparat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
15 daß es als Edelmetallverbindungen im wesentlichen lösliche Goldverbindungen aus der Reihe der Resinate, Sulforesinate, Thiolate und Dithiolate enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines Edelmetallpräparats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9,
20 umfassend Mischen von Edelmetallverbindungen mit einem ein Bindemittelsystem umfassenden lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Mediums, dadurch gekennzeichnet,
25 daß man ein Bindemittelsystem einsetzt, das aus einem Harzgemisch aus
(a) 25 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Polyamidharze,
(b) 5 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer geschwefelten Terpenharze, insbesondere geschwefeltem Dammarharz,
30 (c) 10 bis weniger als 20 Gew.-% eines oder mehrerer kolophoniummodifizierten Harze,
(d) 10 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Alkylphenolharze und
(e) 0 bis 30 Gew.-% anderen Harzen, ausgenommen nicht-plastifizierenden Resolen besteht oder wobei zwei oder
35

mehr Komponenten des genannten Harzgemischs in Form eines bei 50 bis 150 °C gebildeten Reaktionsproduktes oder/und wobei eine oder mehrere Komponenten des genannten Harzsystems oder Reaktionsproduktes desselben
5 in Form eines in Anwesenheit eines schwefelhaltigen Gelierungsmittels und der Edelmetallverbindungen bei 50 bis 150 °C gebildeten Reaktionsproduktes anwesend sein können.

11. Abziehbild zur Herstellung eines Edelmetalldekors auf
10 dekorbrandfähigen Substraten, umfassend eine Trägerunterlage, eine dekorbildende Schicht und eine filmbildende Überzugsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die dekorbildende Schicht unter Verwendung eines
15 Edelmetallpräparats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 erzeugt wurde.
12. Verwendung des Edelmetallpräparats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Edelmetalldekoren auf dekorbrandfähigen Substraten durch Direktdruck oder
20 unter Verwendung des Abziehbilds gemäß Anspruch 11 durch Indirektdruck.