

Opublikowano dnia 11 maja 1963 r



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ
OPIS PATENTOWY

COY 16 47/40

Nr 46751

Kl. 80 b, 23/01
Kl. internat. C 04 b

Engelhard Industries Inc.*)

Newark, Stany Zjednoczone Ameryki

CO4 b 41 / 40

**Sposób wytwarzania zdobionych przedmiotów z ceramiki szklanej
oraz zestaw zdobniczy do stosowania w tym sposobie**

Patent trwa od dnia 27 marca 1962 r.

Pierwszeństwo: 29 marca 1961 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy nowego i ulepszego sposobu wytwarzania zdobionej ceramiki szklanej oraz nieznanych dotychczas zdobniczych zestawów zawierających szlachetny metal, tworzących ozdoby powłoki o dużej trwałości w wysokich temperaturach.

Ceramika szklana są to przedmioty ceramiczne składające się zasadniczo z powiązanych wzajemnie nieorganicznych mikrokryształów rozproszonych w szklistym podłożu, przy czym podłoże to z kolei składa się zasadniczo z bezpostaciowych części szkła. Wytwarzana jest ona za pomocą kontrolowanej krystalizacji szkła o niejednorodnych ośrodkach krystalizacji, przy czym krystalizacja ta jest przeprowadzana dopóty, dopóki nie uzyska się produktu, który co

najmniej w 5% jest krystaliczny. Różni się ona od szkła, w którym przebiega niekontrolowana lub przypadkowa krystalizacja, oraz w którym kryształy są stosunkowo niewykształcone i niejednorodne, oraz od szkła mlecznych, które zawierają stosunkowo małe ilości kryształów zainicjowanych przez jednorodne ośrodki krystalizacji, a przypomina ona raczej ceramikę niż szkło odnośnie swych właściwości, chociaż różni się od konwencjonalnych ceramik, takich jak porcelana zwykła oraz porcelana chińska, które są porowate i nie mają jednorodnego charakteru. Ceramika szklana była już opisana szczegółowo przez S. D. Stookey'a w patencie Stanów Zjednoczonych Nr 2920971 oraz w „Industrial and Engineering Chemistry” tom 51, str. 805—808 z lipca 1959 roku. Jest ona również opisana w artykule „The Corning Story” z października 1959 roku, wydanym przez

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Peter Joseph Murphy.

„Ceramic Age” str. C1-C86, zwłaszcza str. C71—C75, oraz w różnych komunikatach technicznych, publikowanych przez Corning Glass Works, Corning, New York. Ceramika szklana jest również znana pod znakiem handlowym „Pyroceram”, a będące w handlu tego rodzaju materiały są znane pod stanowiącymi szyfr liczbami, odnoszącymi się do poszczególnych rodzajów ceramiki szklanej, odznaczającej się starannie kontrolowanymi właściwościami. A zatem na przykład nazwa „Pyroceram 9608” dotyczy szczególnej ceramiki szklanej opisanej w zacytowanym artykule w „Industrial and Engineering Chemistry”.

Przemiana zawierającego czynnik tworzący ośrodki krystalizacji szkła na ceramikę szklaną zostaje przeprowadzona podczas starannie kontrolowanego cyklu ogrzewania, a mianowicie najpierw w czasie utrzymywania szkła w temperaturze sprzyjającej tworzeniu się ośrodków krystalizacji, a następnie po powolnym ogrzaniu, podczas utrzymywania tego szkła w temperaturze sprzyjającej wzrostowi kryształów dopóty, dopóki nie zostanie osiągnięty wymagany stopień krystalizacji. Alternatywnie w przypadku światłoczułych czynników powodujących tworzenie ośrodków krystalizacji, szkło może być wystawione na krótkofalowe promieniowanie, w celu pomagania tworzeniu się ośrodków krystalizacji, po czym następuje kontrolowane ogrzewanie, w celu pomagania wzrostowi kryształów. Proces kontrolowanego wzrostu kryształów jest znany jako ceramizowanie, a o gotowym produkcie mówi się, że został sceramizowany. Zanim nastąpi właściwy stopień krystalizacji, to o takim szkłe mówi się, że jest w stanie szklistym lub niesceramizowanym. Tego rodzaju szkła w stanie szklistym mogą być kształtowane za pomocą powszechnie stosowanych technicznych sposobów kształtowania i formowania szkła, a mianowicie takich jak dmuchanie, ciągnięcie, prasowanie i odlewanie. Nie jest to możliwe o ile chodzi o ceramikę szklaną w stanie ukończonego sceramizowania, tak, że przedmioty i towar zasadniczo uzyskują swój ostateczny kształt, gdy szkło znajduje się jeszcze w stanie szklistym i przed jego sceramizowaniem.

Ogólnie mówiąc ceramika szklana nie może być zdobiona konwencjonalnymi farbami ceramicznymi lub emaliami szklanymi, prawdopodobnie wskutek różnic współczynników rozszerzalności cieplnej ceramiki szklanej i farb ceramicznych oraz emalii szklanej. Ceramika szklana może być zdobiona za pomocą konwen-

cyjonalnych błyszczących zdobniczych zestawów, zawierających szlachetny metal. Jednak tego rodzaju zdobienie podlega pewnym ograniczeniom cieplnym, ograniczającym użytkowanie zdobionych przedmiotów, zwiększającym koszt i wkład pracy potrzebny do zdobienia tego rodzaju przedmiotów. Celem wynalazku jest stworzenie sposobu i zestaw nie podlegających tym ograniczeniom.

„Ciekłe błyszczące złoto”, zdobnicze zestawy zawierające szlachetny metal, były znane od wielu lat. W artykule Budnikowa sprawozdanie 196, 1898—9 (1933) opisany jest sposób tworzenia związku złota z siarkowanej terpentyny weneckiej. Utworzony w ten sposób związek złota jest nazywany w tej branży żywiczaniem złota. Ten związek złota jest rozpuszczalny w olejku eterycznym, a gdy złoto przechodzi w stan płynny, to wówczas takie składniki jak żywiczany rodu, żywiczany bizmutu, żywiczany chromu są dodawane do roztworu w ściślejszych proporcjach i uzyskuje się zdobniczy zestaw znany jako „ciekłe błyszczące złoto”.

Inny rodzaj żywiczany złota, stosowany przy wytwarzaniu ciekłego błyszczącego złota, jest opisany w patencie Stanów Zjednoczonych nr 2490399, udzielonym H. K. Ballardowi. Ten rodzaj żywiczany złota odnosi się do terpenowego merkaptynu żywiczany złota albo po prostu do terpenowego merkaptynu złota. Inny jeszcze rodzaj ciekłego błyszczącego złota zawiera trzeciorzędowe alkylmerkaptyny złota, opisane w skróconym zgłoszeniu nr seryjny 727254, zarejestrowanym dnia 9 kwietnia 1958 roku.

Zawierające platynę zestawy zdobnicze do stosowania na szkło i ceramice są znane w tej branży i były opisane przez Chemnitiusa, Sprehsaala 60, 226 (1927); Ceramic Age 24, 4909. Tego rodzaju zestawy zawierają żywiczany platyny, przygotowane za pomocą spowodowania reakcji soli platyny z nasiarkowanym terpenem, takim jak nasiarkowana terpentyna wenecka. Żywiczany platyny zostaje rozpuszczany w nośnikach, takich jak olejki lawendowe, bagno, nasiona anyżu, sassafras (drzewo amerykańskie), pomocnik baldaszkwowaty i koper włoski, terpentyna, różne terpentyny, nitrobenzen itp., i jest następnie mieszany z topnikami takimi jak sole i żywiczany rodu chromu, bizmutu, ołowiu, kadmu, cyny, miedzi, kobaltu, antymonu i uranu, oraz z żywicami takimi jak asfalt asyryjski i różne kalafonie, w celu tworzenia zdobniczych zestawów. Tego rodzaju zestawy są znane jako ciekłe, błyszczące platyny.

Inne ciekłe błyszczące platyny, zawierające zespoły halogenoplatynawy merkaptyd — siarczek alkilu, zostały opisane w skróconym zgłoszeniu patentowym Stanów Zjednoczonych nr 4212, zgłoszonym 25 stycznia 1960 roku.

W tej branży jest dobrze znane, że związek palladu może być przygotowany w taki sam sposób jak wymienione wyżej żywiczany platyny. Zdobnicze zestawy wykonywane z żywiczany palladu są znane jako ciekłe błyszczące pallady. Inne ciekłe błyszczące pallady zawierające zespolone związki soli bistoeteru palladowego zostały opisane w skróconym zgłoszeniu Stanów Zjednoczonych nr 60575, zgłoszonym 5 października 1960 roku.

Zdobnicze zestawy szlachetnych metali, za pomocą malowania pędzlem, stemplowania, natryskiwania, drukowania rastrowego, drukowania owsetowego lub innego sposobu są nakładane na ogniotrwałe podłoża, takie jak szkło, kwarc, glazurowana ceramika, nieglazurowana ceramika, pyroceram, mika, nierdzewna stal, aluminium i tytan. Po wypaleniu ogniotrwałych podłoży w temperaturze rzędu 400—900°C powstaje przylegająca powłoka szlachetnego metalu. Powłoki te nadają się do ich stosowania zdobniczego, do przewodzenia prądu elektrycznego, do przekazywania poszczególnych długości fal ultrafioletowych i światła widocznego do odbijania podczerwonej i innej energii, jako podstawy do lutowania i innych celów. Maksymalna temperatura, przy której poszczególne podłoża zostaje wypalane wyznaczana jest przez chemiczny i fizyczny skład podłoża, na przykład szkło sodowo wapniowe rozpoczyna odkształcać się gdy zostanie ogrzane do temperatury przekraczającej 600°C, natomiast stopiona krzemionka może być ogrzana powyżej 1200°C bez odkształceń. Dobrze wiadome jest jednak, że nawet na bardziej ogniotrwałych podłożach, takich jak stopiona krzemionka i nieglazurowana ceramika, cienka powłoka szlachetnego metalu, utworzona ze zdobniczych zestawów dawnego rodzaju, niszczy się gdy zostanie ogrzana do temperatury mniej więcej 900—1000°C, w przeciągu czasu 30 minut lub dłużej. To niszczenie przybiera postać tracenia przyczepności, zanikania przewodnictwa elektrycznego i pogorszenia zdobniczego wyglądu. Pod szkłem powiększającym można zaobserwować, że to nadmierne ogrzanie spowodowało to, że powłoka szlachetnego metalu zmieniła się z gładkiej ciąglej powłoki na nieciągle zespoły oddzielnych elementów. Ponieważ temperatura 900—1000°C jest niższa od tempera-

tury topnienia złota (1063°C), palladu (1549°C) i platyny (1773°C), więc przypuszcza się, że cienka powłoka tych metali zawodzi w tym zakresie temperatur wskutek pewnych zjawisk powierzchniowych.

Widoczną korzyścią ceramiki szklanej jest jej wysoka stateczność cieplna w porównaniu ze zwykłym szkłem. Ponieważ temperatura mięknienia ceramiki szklanej zależy od jej rodzaju, więc wysokość jej jest rzędu 900—1350°C, a więc jest wyższa od temperatury mięknienia szkła sodowo wapniowego (około 700°C) lub nawet szkła boro krzemowego (około 820°C). Ponadto ceramika szklana ma doskonałe właściwości dielektryczne, które są zachowywane aż do wysokich temperatur. A zatem są to bardzo pożądane podłoża dla powłok metali szlachetnych w zastosowaniach elektrycznych i dyfrakcyjnych w wysokich temperaturach roboczych, a zawodzenie powłok szlachetnych metali, uzyskiwanych z konwencjonalnych zestawów zdobniczych ciekłego błyszczącego metalu szlachetnego, odnośnie przeciwdziałania się wysokim temperaturom, jest odrębną wadą. Dalsza wada wynika z wysokiej temperatury cyklu ceramizowania. Zazwyczaj ceramika szklana musi być utrzymywana w temperaturach rzędu 900—1350°C w okresie czasu sięgającym od pół godziny do kilku godzin, w celu ukończenia procesów ceramizowania. A zatem nie można uzyskać powłoki szlachetnego metalu na ceramice szklanej za pomocą nanoszenia konwencjonalnego zdobniczego zestawu ciekłego błyszczącego metalu szlachetnego na przedmiot z ceramiki szklanej w stanie szklistym, wypalania tej błony i ceramizowania przedmiotu w jednym procesie wypalania. Wszystkie próby zastosowania tego sposobu dawały cienką, nie błyszczącą, nie przylegającą powłokę całkowicie bezwartościową praktycznie lub prowadziły do tworzenia się jakiejś bliżej nieokreślonej powłoki. W celu uzyskania dobrych powłok z metalu szlachetnego, trzeba ozdobić ceramikę szklaną po jej ceramizowaniu i poddawać te przedmioty dalszemu wypalaniu ozdabiającemu, wyraźnie zwiększając koszt, wyposażenie i wkład pracy, potrzebny do wytwarzania ozdobnego przedmiotu z ceramiki szklanej, w porównaniu z tym samym przedmiotem bez ozdabiania go.

Jak widać z powyższych rozważań o zdobniczych zestawach ciekłego błyszczącego metalu szlachetnego, zestawy takie zawierają organiczne związki metalu szlachetnego, topniki i organiczne nośniki. Całkowita liczba moli pierwiast-

ków topnikowych w takich zestawach jest rzędu 0,02—0,08 mola na mol szlachetnego metalu zawartego w tym zestawie. Większość tego rodzaju zestawów zawiera około 0,05 mola pierwiastków topnikowych na mol szlachetnego metalu oraz zasadniczo większą zawartość procentową pierwiastków topnikowych, niekorzystnie oddziałujących na powłokę metalu uzyskaną z zestawu po wypaleniu, powodując to, że musi ona być ciemniejsza, gorzej przewodząca prąd i na ogół gorsza od powłok uzyskiwanych z zestawów zawierających 0,05 lub mniej moli pierwiastków topnikowych na mol szlachetnego metalu. Według niniejszego wynalazku zostało stwierdzone, że powłoki zdolne do wytrzymywania ściśłych warunków cyklu ceramizowania mogą być uzyskane ze zdobniczych zestawów zawierających szlachetny metal wówczas, gdy zawierają ogółem około 0,25—10 moli, a najkorzystniej od około 0,5 do 3 moli pierwiastków topnikowych na mol metalu szlachetnego. Jest to najważniejsza zaleta polegająca na tym, że umożliwia wytwarzanie zdobionych przedmiotów z ceramiki szklanej, wychodząc z przedmiotów z tej ceramiki szklanej będącej jeszcze w stanie szklistym, i to podczas jednego procesu wypalania, unikając dzięki temu wyposażenia i wkładu pracy jaki byłby w innym przypadku niezbędny dla drugiego zdobniczego wypalania. Ponadto uzyskane powłoki są błyszczące, zwierciadlane, dobrze przylegają i są bardzo dekoracyjne. Uzasadnienie tego nie jest obecnie znane, ale jest prawdopodobne, że działanie pierwiastków topnikowych podczas cyklu ceramizowania odbywa się za pomocą mechanizmu odmiennego od ich zwykłego działania topnikowego przy konwencjonalnych temperaturach wypalania na konwencjonalnych podłożach.

Odpowiednie pierwiastki topnikowe i stosunki molowe do stosowania w zdobniczych zestawach zawierających szlachetny metal i nadających się do tworzenia powłok zdobiących podczas cyklu ceramizowania są zestawione w tablicy I. Podane tam stosunki molowe nie są koniecznie optymalne, ale są to stosunki jakie zostały dobrane, aby dawały doskonale powłoki zdobiące na ceramice szklanej w warunkach ceramizowania. W każdym przypadku podany pierwiastek topnikowy jest jedynym pierwiastkiem topnikowym. Często pożądanym jest jednak zastosowanie mieszaniny pierwiastków topnikowych i (lub) więcej niż jednego metalu szlachetnego w zestawie zdobiącym. Może to być odpowiednie dopóty, dopóki stosunek wszyst-

kich razem moli pierwiastków topnikowych do wszystkich razem moli szlachetnych metali znajduje się w poprzednio ustalonych granicach.

Tablica I.

Odpowiednie pierwiastki topnikowe i stosunki molowe.

Pierwiastek topnikowy	Mole pierwiastka topnikowego na jeden mol metalu szlachetnego
1	2
Aluminium	1,00
Antynion	0,50
Bar	1,00
Bizmut	0,67
Bor	1,00
Kadm	1,00
Wapń	1,00
Cer	0,50
Chrom	1,00
Kobalt	3,00
Miedź	2,00
Gal	0,67
German	1,00
Ind	0,67
Żelazo	2,00
Lantan	1,00
Ołów	1,00
Lit	1,00
Magnez	1,00
Mangan	3,00
Molibden	0,33
Neodym	0,67
Nikel	1,00
Niob	2,00
Fosfor	1,00
Potas	1,00
Prazeodym	0,50
Ren	0,67
Krzem	0,50
Sód	1,00
Stront	1,00
Tantal	0,29
Cyna	1,00
Tytan	1,00
Tungsten	0,50
Uran	3,00
Wanad	1,00
Itr	0,67
Cynk	1,00
Cyrkon	1,00

Pierwiastki topnikowe nie są oczywiście stosowane w swej postaci elementarnej, ale w postaci związków chemicznych. Jest to wysoce pożądane i korzystne, aby związki te były rozpuszczalne w nośnikach organicznych, stosowanych w zdobniczych zestawach zawierających szlachetny metal, a związki organiczne i sole pierwiastków topnikowych są najkorzystniejsze. Odpowiednie związki zawierają w sobie żywiczy, sulfożywiczy, sole lub kwasy, takie jak kwas stearynowy i naftenowy, alkoholany lub estry itp. Dokładny charakter związku nie wydaje się być ważnym dopóty, dopóki zostaje osiągnięta wymagana rozpuszczalność, a nietopnikowe pierwiastki takie jak węgiel, wodór, siarka, azot i halogeny, zawarte w takich związkach, są przeznaczone do spalania podczas wypalania. Sposoby przyrządzenia odpowiednich związków pierwiastków topnikowych są dobrze znane specjalistom w branży przygotowywania zestawów zdobniczych.

Nośniki organiczne przeznaczone do zdobniczych zestawów zawierających szlachetny metal są dobierane ze względu na sposób, w jakim zestaw ten ma być stosowany i zmieniają się wraz z różnymi sposobami ich stosowania. Mogą one być mieszaninami prostych rozpuszczalników, ale będą one zazwyczaj zawierały mieszaniny olejków eterycznych, terpenów, żywic itp., starannie dobierane w celu nadania temu związkowi specyficznych właściwości fizycznych. Właściwości te, takie jak smarność, lepkość, szybkość parowania, naprężenie powierzchniowe, przyczepność zmieniają się dla różnych sposobów zastosowania, takich jak malowanie pędzlem, natryskiwanie, punktowanie, stempowanie, drukowanie, zarówno bezpośrednio jak i ofsetowe, gorące lub zimne drukowanie siatkowe, malowanie szablonem, kalkomania itp. Typowe nośniki zawierają w sobie mieszaniny dwóch lub więcej następujących składników: keton metyloctoetylowy, cykloheksanol, octan etylu, octan amylu, 2-etoksyetylnol, butanol, nitrobenzen, toluen, ksylen, eter naftowy, chloroform, czterochlorek węgla, różne terpeny, takie jak pinen dwupentent itp., olejki eteryczne, takie jak olejki lawendowe, bagno, nasiona anyżu, sassafras (drzewo amerykańskie), gruszyca baldaszkowata, koper włoski, terpentyna, asfalt asyryjski, różne kalafonie i balsamy oraz syntetyczne żywice.

Należy zanotować, że ceramika szklana może być zdobiona i ceramizowana w jednej i tej samej operacji wypalania przez zastosowanie typu zestawu zdobniczego znanego jako farba.

Farby te są zawiesinami nieorganicznych tlenków lub soli w organicznych lub nieorganicznych nośnikach. Gdy nakłada się je na ceramikę szklaną będącą w stanie szklistym, po którym następuje ceramizowanie, podłoże jest barwione za pomocą przenikania jonów z farby do podłoża. Przy tym nakładaniu farby wykazują następujące wady:

1. Zakres kolorów jest bardzo ograniczony.
2. Kolory są matowe.
3. Żadna z tych farb nie jest przewodnikiem elektryczności.

Zestawy zdobnicze zawierające metal szlachetny według niniejszego wynalazku różnią się od farb tym, że te ostatnie nie zawierają organicznych związków szlachetnego metalu ani nie są ich roztworami, ale raczej są zawiesinami nieorganicznych ciał stałych. Na ceramice szklanej powłoki utworzone ze zdobniczych zestawów zawierających metal szlachetny według wynalazku wykazują następujące zalety:

1. Szeroki zakres kolorów.
2. Kolory są błyszczące, intensywne i zwierciadlane.
3. Niektóre zestawy są przewodnikami elektryczności.

Tablica II przedstawia szeroki zakres kolorów powłok uzyskiwanych na ceramice szklanej według wynalazku za pomocą nakładania różnych zdobniczych zestawów z szlachetnym metalem na ceramikę szklaną w stanie szklistym i ceramizowanie wyrobu. We wszystkich przypadkach powłoki te dobrze przylegają, są zwierciadlane, a kolory są błyszczące i atrakcyjne.

Z pierwiastków topnikowych dla ciekłych błyszczących zdobniczych zestawów z szlachetnym metalem, tantal i niob są szczególnie pożądane jako dające błyszczące, zwierciadlane, przylegające powłoki w szerokim zakresie intensywnych kolorów, uzależnionych od stosunku tantalu lub niobu do szlachetnego metalu oraz od charakteru tego szlachetnego metalu. Użyte powłoki mogą być nakładane na ceramikę szklaną podczas cyklu ceramizowania i są odporne na temperatury aż do 1350°C. Powłoki te są również termicznie odporne na innych wysoce żaroodpornych podłożach, takich jak nieglazurowana ceramika i stopiona krzemionka. Tantal lub niob może być stosowany jako jedyny topnik w zdobniczych zestawach z szlachetnym metalem lub w połączeniu z innymi pierwiastkami topnikowymi, takimi jak kobalt, żelazo, krzem, tytan, bizmut, chrom, cynk, uran i rod. Odpowiednie rozpuszczalne związ-

Tablica II
Kolory powłok otrzymywanych z reprezentatywnych dekoracyjnych związków szlachetnych metali

Kolor powłoki	Złota met.	Pt	Pd	Ta	Nb	Si	U	Co	Fe	Ti	Zn	V	Ca	Mole pierwiastków topnikowych na mol szlachetnego metalu
Złoty	12,0	1,00	—	—	0,37	—	—	0,21	—	—	—	—	—	0,58
Złoty	14,1	1,00	—	—	0,33	—	—	0,19	—	—	—	—	—	0,52
Złoty	15,2	1,00	—	—	—	0,09	—	—	—	—	—	0,17	—	0,26
Srebrny	10,3	—	1,00	—	—	—	—	0,14	—	—	—	—	—	0,44
Miedziany	9,4	1,00	—	—	—	1,00	—	—	—	—	—	—	—	1,00
Czerwony	4,9	1,00	—	—	—	2,00	—	—	—	—	—	—	—	2,55
Niebieski	2,4	1,00	—	—	—	—	0,88	—	—	—	—	—	—	1,43
Niebieski	4,8	1,00	—	—	—	—	0,44	—	—	—	—	—	—	1,00
Szaroniebieski	5,5	1,00	—	—	—	1,00	—	—	—	—	—	—	—	2,96
Brąz	4,8	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	1,46	—	—	2,02
Zielony	4,8	1,00	—	—	—	—	—	—	—	1,58	—	—	—	2,14
Fioletowy	2,0	1,00	—	—	—	—	—	—	1,33	—	—	—	—	6,45
Brunatny	4,8	1,00	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—	—	—	0,71
Brunatny	5,3	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,67
Brunatny	6,7	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,78
Szary	11,0	1,00	—	—	—	—	—	0,51	—	—	—	—	—	1,40
Szary	0,9	—	—	—	—	—	—	—	4,48	—	—	—	—	6,08
Szaroczarny	5,6	1,00	—	—	—	—	—	—	2,17	—	—	—	—	1,50
Czarny	8,6	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,16
Czarny	10,3	1,00	0,20	—	—	—	—	—	—	1,95	—	—	—	1,63

ki tantalu i niobu przeznaczone do stosowania w zdobniczych zestawach z szlachetnym metalem zawierają chlorki, a najkorzystniej żywiczy i alkoholany.

Wpływ dodatku tantalu do konwencjonalnego zdobniczego zestawu ze złotem na powłokę utworzoną na ceramice szklanej podczas cyklu ceramizowania można zaobserwować z następującego doświadczenia. Zostały przygotowane cztery zestawy, a mianowicie:

Zestaw A. Była przygotowana mieszanina następujących składników, dających zdobniczy zestaw zawierający złoto, opisany w przykładzie X, w zgłoszeniu patentowym Stanów Zjednoczonych nr 727254, zgłoszonym dnia 3 kwietnia 1958 roku.

Składnik	Części wagowe
Trzyczlorowodorek złota, rozpuszczony w cykloheksanone (35% Au)	286
Żywiczan rodu rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (1% Rh)	50
Żywiczan <u>bizmutu</u> , rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych (4,5% Bi)	70
Żywiczan chromu, rozpuszczony w mieszaninie cykloheksanonu i olejku terpentynowego (2,05% Cr)	20
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	200
Kalafonia, rozpuszczona w olejku terpentynowym (50% kalafonii)	200
Chloroform	100
Nitrobenzen	70
Rozpuszczony w olejku czerwony barwnik	4
Razem:	1000

W ten sposób otrzymany przezroczysty, ciemno czerwony roztwór zawiera 10% złota, a jako pierwiastek topnikowy zawiera: 0,05% rodu, 0,32% bizmutu i 0,04% chromu. Na mol złota roztwór zawiera: 0,0096 mola rodu, 0,0302 mola bizmutu i 0,0152 mola chromu, dając ogółem 0,0550 mola pierwiastków topnikowych na mol złota.

Zestaw B. Zestaw A, w ilości 9,83 części wagowych, został zmieszany z 0,17 części wagowych alkoholany tantalu, rozpuszczonego w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta). Uzyskany roztwór zawierał 0,0454 mola tantalu na mol

złota, przy czym stosunek innych pierwiastków topnikowych pozostał ten sam, dając ogółem 0,1004 mola pierwiastków topnikowych na mol złota.

Zestaw C. Zestaw A, w ilości 9,066 części wagowych, został zmieszany z 0,34 części wagowej alkoholany tantalu, rozpuszczonego w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta). Otrzymany roztwór zawierał 0,0924 mola tantalu na mol złota, przy czym stosunek innych pierwiastków topnikowych pozostał ten sam, dając ogółem 0,1473 mola pierwiastków topnikowych na mol złota.

Zestaw D. Zestaw A, w ilości 9,00 części wagowych, został zmieszany z 1,00 częścią wagową alkoholany tantalu, rozpuszczonego w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta). Otrzymany roztwór zawierał 0,2972 mola tantalu na mol złota, przy czym stosunek innych pierwiastków topnikowych pozostał ten sam, dając ogółem 0,3522 mola pierwiastków topnikowych na mol złota.

Te cztery zestawy były malowane pędzlem kolejno po sobie następującymi pastkami na naczyńkach stołowych z ceramiki szklanej w stanie szklistym, po czym te naczynia były ceramizowane za pomocą powolnego ogrzewania do temperatury 1120°C, przetrzymania w tej temperaturze przez pół godziny i następnie łagodnego ostudzenia, a w ten sposób uzyskana powłoka była badana. Zestaw A dał cienką bardzo jasną brązową matową powłokę, która dawała się łatwo usuwać za pomocą łagodnego pocierania czubkiem palca. Zestaw B dał jasno brązową matową powłokę, która dawała się łatwo usuwać za pomocą pocierania. Zestaw C dał czekoladowo brązową pół matową powłokę, która mogła być usuwana za pomocą pocierania. Zestaw D dał pięknie błyszczącą zwierciadlaną, na ciemny brąz zabarwioną, powłokę o złotym odbłasku, którą nie można było usunąć za pomocą pocierania lub nawet za pomocą mocnego skrobania paznokciem.

W podobny sposób zostały przygotowane i zbadane następujące jeszcze zestawy zawierające niob.

Zestaw E. Zestaw A, w ilości 9,80 części wagowych, został zmieszany z 0,20 części wagowych alkoholany niobu, rozpuszczonego w mieszaninie węglowodorów (17,29% Nb). Uzyskany roztwór zawierał 0,0748 mola niobu na mol złota, przy czym stosunek innych pierwiastków topnikowych pozostał ten sam, dając ogółem 0,1298 mola pierwiastków topnikowych na mol złota.

Zestaw F. Zestaw A, w ilości 9,60 części wagowych, został zmieszany z 0,20 części wagowej alkoholu niobu rozpuszczonego w mieszaninie węglowodorów (17,29% Nb). Uzyskany roztwór zawierał 0,1527 mola niobu na mol złota, przy czym stosunek innych pierwiastków topnikowych pozostał taki sam, dając ogółem 0,2077 mola pierwiastków topnikowych na mol złota.

Zestaw G. Zestaw A, w ilości 8,80 części wagowych, został zmieszany z 1,20 częściami wagowymi alkoholu niobu, rozpuszczonego w mieszaninie węglowodorów (17,29% Nb). Uzyskany roztwór zawierał 0,4999 mola niobu na mol złota, przy czym stosunek innych pierwiastków topnikowych pozostał taki sam dając ogółem 0,5549 mola pierwiastków topnikowych na mol złota.

Po naniesieniu na ceramikę szklaną w stanie szklistym i sceramizowaniu jak poprzednio, przylegania i wyglądy powłok otrzymanych z zestawów E, F i G były na ogół takie same jak uzyskane odpowiednio z zestawów B, C i D, przy czym kolory z zestawów E, F i G były nieco jaśniejsze w odcieniu i bardziej złociste. W dalszym ciągu opisu wynalazek zostanie zilustrowany za pomocą konkretnych przykładów.

Przykład 1. Zdobniczy zestaw zawierający szlachetny metal i nadający się do malowania pędzlem, był przygotowany za pomocą zmieszania następujących składników:

Otrzymany roztwór zawierał: 12% Au, 2,8% Nb i 0,756% Co. Został on naniesiony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Podłoże to zostało stopniowo ogrzane w piecu do wypalania, do maksymalnej temperatury 1140°C, i przytrzymane w tej temperaturze przez dwie godziny. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej zostało zaobserwowane, że dobrze przylegająca powłoka złota utworzyła się na tym podłożu, które zostało przemienione w przeważająco krystaliczny stan, było przy tym nieprzezroczyste i białe w kolorze. Po łagodnym szcztokowaniu szcztoką do szcztokowania szkła, złota powłoka była przewodnikiem elektryczności i miała budowę atlasowej powierzchni o bardzo estetycznym wyglądzie.

Przykład 2. Zdobniczy zestaw zawierający szlachetny metal, zarówno złoto jak i pallad, był przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Zywiczian palladu, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (9% Pd)	3,30
Zywiczian złota, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (24% Au)	1,60
Alkoholant tantal, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta)	1,60
Zywiczian żelaza, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (11,9% Fe)	2,00
Zywiczian <u>krzemu</u> , rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (9,4% Si)	0,20
Asfalt, rozpuszczony w olejku tefpentynowym (30% asfaltu)	0,87
<u>Kalafonia</u> , rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	0,88
Cykloheksanol	1,17
Toluen	0,29
Octan etylu	0,29
	<u>12 20</u>

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptyd złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	4,00
Alkoholant niobu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (17,3% Nd)	1,20
Zywiczian kobaltu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (12,6% Co)	0,60
Asfalt, rozpuszczony w olejku tefpentynowym (30% asfaltu)	1,05
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	1,05
Cykloheksanol	1,40
Toluen	0,35
Octan etylu	0,35
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 2,4% Pb, 3,1% Au, 3,2% Ta, 1,9% Fe oraz 0,15% Si. Został on naniesiony za pomocą malowania pędzelkiem na ceramikę szklaną, znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Po wypaleniu w maksymalnej temperaturze 1140° C, w której było ono przetrzymane przez dwie godziny, podłoże to zostało przemienione w nieprzezroczystą białą przeważnie krystaliczną ceramikę szklaną. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył przylegającą, zwierciadlaną, głęboko szarą powłokę o niespotykanym estetycznym wyglądzie.

Przykład 3. Wypalona powłoka, podobna w wyglądzie do powłoki opisanej w przykładzie 2, była uzyskana ze zdobniczego zestawu z szlachetnym metalem, zawierającego następujące składniki:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodocylomerkaptid złota rozpuszczony w heptanie (30% Au).	3,40
Czteroalkilek tytanianu (14,2% Ti)	3,40
Zespół: chloroplatynawy n-oktylomerkaptid — siarczek etylu, rozpuszczony w oleju spikowym (30% Pt)	0,70
Asfalt, rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	0,63
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	0,63
Cykloheksanol	0,84
Toluen	0,20
Octan etylu	0,20
	<u>10,00</u>

Otrzymany roztwór zawierał: 10,2% Au, 2,1% Pt oraz 4,8% Ti. Po nałożeniu na ceramikę szklaną, znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym, a po wypaleniu w takim samym cyklu roboczym, jaki zastosowano w przykładzie 2, otrzymano podłoże podobne w wyglądzie do uzyskanego w przykładzie 2.

Przykład 4. Zdobniczy zestaw zawierający szlachetny metal został przygotowany przez wzajemne zmieszanie następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodocylomerkaptid złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	1,00
Alkoholantantanu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (24,6 Ta)	3,33
Asfalt, rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	1,42
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (66% kalafonii)	1,42
Cykloheksanol	1,89
Toluen	0,47
Octan etylu	0,47
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 3,0% Au oraz 8,2% Ta. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną, znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Po wypaleniu w maksymalnej temperaturze 1140°C, w której było ono przetrzymane przez dwie godziny, podłoże to zmieniło się na nieprzezroczystą, białą przeważnie krystaliczną ceramikę szklaną. Jednocześnie zestaw zdobniczy utworzył atrakcyjną, dobrze przylegającą, doskonale zwierciadlaną czarną powłokę.

Przykład 5. Zdobniczy zestaw zawierający szlachetny metal był przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Żywiczny złota, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych (24% Au)	4,25
Alkoholantantanu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (17,3% Nb)	5,00
Asfalt, rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	4,00
Kalafonia, rozpuszczona w oleju terpentynowym (50% kalafonii)	4,00
Olejek rozmarynowy	2,75
	<u>20,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 5,1% Au oraz 4,32% Nb. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Po wypaleniu w maksymal-

nej temperaturze 1140°C, w której było ono przetrzymane przez 2 godziny, podłoże to zostało zmienione na nieprzezroczystą białą, przeważnie krystaliczną ceramikę szklaną. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, bardzo błyszczącą, ciemno szarą powłokę o bardzo estetycznym wyglądzie.

Przykład 6. Przykład 5 został powtórzony przy zastąpieniu roztworu żywiczynu złota o 24% Au roztworem trzeciorzędowego dodecylomerkaptynu złota w heptanie. Gdy ten zdobniczy zestaw został nałożony na Pyroceramie 9608, w taki sposób jaki był podany w przykładzie 5, wynik wypalania był taki sam pod każdym względem.

Przykład 7. Przykład 5 został powtórzony, przy zastąpieniu roztworu żywiczynu złota o 24% Au roztworem w toluenie pinenomerkaptydu złota, przygotowanym w sposób opisany w przykładzie 1 patentu Stanów Zjednoczonych nr 2490399. Gdy ten zdobniczy zestaw został nałożony i wypalony na Pyroceramie 9608 w sposób podany w przykładzie 5, to wyniki wypalania były takie same pod każdym względem.

Przykład 8. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, o konsystencji odpowiedniej do natryskiwania, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptyn złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	1,7
Alkoholani niobu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (17,3% Nb)	2,5
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	2,0
Kalafonia, rozpuszczona w olejku terpentynowym (50% kalafonii)	2,0
Olejek rozmarynowy	1,8
rozpuszczony w olejku czerwony barwnik	19,8
	0,2
	<u>30,00</u>

Wzrostki, roztwór zawierał: 1,7% Au oraz 17,3% Nb. Za pomocą ręcznego pistoletu natryskowego został on nałożony na miskę wykonaną z ceramiki szklanej znanej jako Pyroceram 9608, miska ta była w stanie szklistym. Następnie miska ta została wypalana w temperaturze 1120°C, i została przetrzymana

w tej temperaturze przez 30 minut. Tego rodzaju obróbka cieplna przekształciła tę miskę w nieprzezroczysty, biały wyrób. Jednocześnie natryśnięta ozdoba utworzyła piękną, dobrze przylegającą, zwierciadlaną głęboko szaro-niebieską powłokę.

Przykład 9. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, o konsystencji odpowiedniej do stemplowania, wałkowego powlekania i siatkowego drukowania, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Żywiczyna złota, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (24% Au)	8,4
Alkoholani niobu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (17,3% Nb)	10,0
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	10,0
Kalafonia, rozpuszczona w olejku terpentynowym (50% kalafonii)	10,0
Nitrobenzen	8,3
Rozpuszczony w olejku czerwony barwnik	0,3
	<u>47,0</u>

Składniki te były dopóty ogrzewane w tyglu kąpieli parowej, dopóki ciężar netto nie został zredukowany do 29,4. Otrzymana została w ten sposób gęsta pasta zawierająca: 6,85% Au oraz 5,9% Nb. Za pomocą gumowego stempla pasta ta została nałożona w kwiecistym wzorze na miskę, wykonaną z ceramiki szklanej, znanej jako Pyroceram 9608; miska ta była wówczas w stanie szklistym. Miska ta została następnie wypalana w temperaturze 1120°C i przetrzymana w tej temperaturze przez 30 minut. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła miskę w nieprzezroczysty biały wyrób. Jednocześnie odstemplowany deseń utworzył miłą, dobrze przylegającą, tęczową, głęboko szaro-niebieską powłokę.

Ta sama pasta dała ostry druk, gdy została nałożona przez wzornik z siatki jedwabnej na miskę wykonaną z ceramiki szklanej, znanej jako Pyroceram 9608. Po sceramizowaniu miski w zastosowanym poprzednio cyklu roboczym pasta utworzyła miłą, dobrze przylegającą, tęczową, głęboko szaro-niebieską powłokę.

Przykład 10. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem został przygotowany za po-

mocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzyciorzędowy dodecylomerkaptyd złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	6,80
Żywiczny krzem, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (94% Si)	1,50
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	0,43
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	0,43
Cykloheksanol	0,56
Toluen	0,14
Octan etylu	0,14
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 20,4% Au oraz 1,41% Si. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną, znaną jako Pyroceram 9608, przy czym to podłoże było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i przetrzymane w tej temperaturze przez 2 godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna sceramizowała to podłoże a jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, bardzo zwierciadlaną, przewodzącą elektryczność, złoto-brązową powłokę.

Przykład 11. Zdobniczy zestaw o konsystencji nadającej się do malowania pędzlem został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Żywiczny palladu, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (9% Pd)	6,00
Żywiczny tantalu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (4,1% Ta)	22,00
Żywiczny żelaza, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (11,9% Fe)	11,00
Asfalt rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	1,25
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	3,75
Cykloheksanol	1,68
Toluen	0,32
	<u>60,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 0,9% Pd, 2,46% Ta oraz 2,18% Fe. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i przetrzymane w tej temperaturze przez 2 godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna zmieniła je na nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą jasno-szarą powłokę o wysokim połysku w odbitym świetle.

Przykład 12. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, nadający się do malowania pędzlem, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Zespół:	
Chloroplatynawy n-oktylomerkaptyd — siarczek etylu, rozpuszczony w olejku spikowym (30% Pt.)	3,30
Alkohol tantalowy, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta)	1,10
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	1,40
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	1,40
Cykloheksanol	1,86
Toluen	0,47
Octan etylu	0,47
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 9,9% Pt oraz 2,7% Ta. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i przetrzymane w tej temperaturze przez 2 godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna zmieniła je na nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, metalicznie srebrną powłokę. Po nieznacznym wyszczotkowaniu szczotką do szczotkowania szkła powłoka ta stała się przewodnikiem elektryczności.

Przykład 13. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, nadający się do malowania pędzlem, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Zywiczian złota rozpuszczony w mieszaninie olejków elektrycznych i węglowodorów (24% Au)	4,00
Zywiczian krzemu, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (9,4% Si)	3,00
Alkoholantantal, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta)	2,00
Asfalt, rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	2,75
Kalafonia rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	2,75
Cykloheksanol	3,66
Toluen	0,92
Octan etylu	0,92
	<u>20,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał 4,8% Au, 1,41% Si oraz 2,46% Ta. Został on naniesiony za pomocą pędzla na stopioną krzemionkę i stopniowo wypalony do temperatury 1200°C. Podłoże to było przetrzymane w tej temperaturze przez 30 minut. Po ostygnięciu zaobserwowano, że zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, gęstą powłokę o czerwono-miedzianej barwie, odbijającą w wysokim stopniu światło.

Po zastosowaniu na twardo glazurowanej porcelanie i wypaleniu w podanym wyżej cyklu roboczym, zestaw zdobniczy dał dobrze przylegającą, błyszczącą głęboko czerwoną powłokę.

Przykład 14. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, nadający się do malowania pędzlem, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Zywiczian złota, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (24% Au)	4,00
Tytanian czteroalkilowy (14,2% Ti)	2,60
Alkoholantantal, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta)	2,00
Asfalt, rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	2,85
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	2,85
Cykloheksanol	3,80
Toluen	0,95
Octan etylu	0,95
	<u>20,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 4,8% Au, 1,85% Ti oraz 2,46% Ta. Został on naniesiony pędzlem na stopioną krzemionkę i wypalony stopniowo do temperatury 1200°C. Podłoże to było przetrzymane w tej temperaturze przez 30 minut. Po ostygnięciu zaobserwowano, że zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, zwierciadlaną, łagodnie zieloną powłokę.

Po nałożeniu na twardo glazurowaną porcelanę i wypaleniu do temperatury 1350°C w ciągu 30 minut, zdobniczy zestaw dał dobrze przylegającą błyszczącą, oliwkowo zieloną powłokę.

Przykład 15. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, nadający się do malowania pędzlem, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptid złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	2,20
Zywiczian boru, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (1,18%B)	3,20
Asfalt, rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	1,15
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	1,15
Cykloheksanol	1,54
Toluen	0,38
Octan etylu	0,38
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 6,6% Au oraz 0,38% B. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i przetrzymane w tej temperaturze przez dwie godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je na nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, błyszczącą purpurową powłokę, o dużym połysku w odbitym świetle.

Przykład 16. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, nadający się do malowania pędzlem, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptid złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	2,00
Żywiczan litu, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (0,83% Li)	2,50
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	1,37
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	1,38
Cykloheksanol	1,85
Toluen	0,45
Octan etylu	0,45
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 6,0% Au oraz 0,21% Li. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i było przetrzymane w tej temperaturze przez dwie godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je w nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą błyszczącą purpurową powłokę o wysokim połysku w odbitym świetle.

Przykład 17. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, nadający się do malowania pędzlem, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Część wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptid złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	3,40
Żywiczan niklu rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (9,48% Ni)	3,20
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	0,85
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	0,85
Cykloheksanol	1,14
Toluen	0,28
Octan etylu	0,28
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 10,2% Au oraz 3,03% Ni. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i przetrzymane w tej temperaturze przez dwie godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je w nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, matowo-złotą powłokę. Łagodne szcztokowanie szkła zmieniło tę powłokę na bardzo atrakcyjne błyszczące złoto przewodzące elektryczność.

Przykład 18. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem, nadający się do malowania pędzlem, został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptid złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	5,10
Żywiczan wanadu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (3,92% V)	1,70
Żywiczan krzemu, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (9,48% Si)	0,20
Asfalt rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	0,75
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	0,75
Cykloheksanol	1,00
Toluen	0,25
Octan etylu	0,35
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 15,3% Au, 0,67% V oraz 0,19% Si. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną, znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i przetrzymane w tej temperaturze przez dwie godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je na nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, matowo złotą powłokę. Łagodne

szczotkowanie za pomocą szczotki do szczotkowania szkła zmieniło tę powłokę na bardzo atrakcyjne błyszczące złoto, które przewodziło elektryczność.

Przykład 19. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptid, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	1,60
Żywiczan uranu, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (17,0% U)	0,50
Alkoholantantanu, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (24,6% Ta)	1,00
Asfalt rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	1,68
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	1,68
Cykloheksanol	2,36
Toluen	0,59
Octan etylu	0,59
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 4,8% Au, 0,85% U oraz 2,46% Ta. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i było przetrzymane w tej temperaturze przez dwie godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je na nieprzezroczysty biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, bardzo zwierciadlaną metaliczną, złoto-brązową powłokę.

Przykład 20. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptid złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	3,40
Tytanian czteroalkilowy (14,2% Ti)	1,70
Asfalt rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	1,23
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	1,22
Cykloheksanol	1,63
Toluen	0,41
Octan etylu	0,41
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 10,2% Au oraz 2,41% Ti. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną, znaną jako Pyroceram 9608, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1140°C i przetrzymane w tej temperaturze przez dwie godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je na nieprzezroczysty biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw został wypalony na dobrze przylegającą, szarą metaliczną powłokę. Łagodne szczotkowanie za pomocą szczotki do szczotkowania szkła dało przewodzącą elektryczność powłokę o atrakcyjnej teksturze atlasowej powierzchni.

Przykład 21. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Trzeciorzędowy dodecylomerkaptid złota, rozpuszczony w heptanie (30% Au)	3,40
Tytanian czteroalkilowy (14,2% Ti)	3,40
Żywiczan platyny, rozpuszczony w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (12% Pt)	1,75
Asfalt rozpuszczony w oleju terpentynowym (30% asfaltu)	0,36
Kalafonia, rozpuszczona w mieszaninie olejków eterycznych i węglowodorów (56% kalafonii)	0,36
Cykloheksanol	0,49
Toluen	0,12
Octan etylu	0,12
	<u>10,00</u>

Uzyskany roztwór zawierał: 10% Au, 2,1% Pt oraz 4,83% Ti. Został on nałożony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało ogrzane do temperatury 1120°C i przetrzymane w tej temperaturze przez cztery godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je na nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, bardzo zwierciadlaną, metalową głęboko szarą powłokę o wysoce estetycznym wyglądzie.

Przykład 22. Zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem został przygotowany za pomocą wzajemnego zmieszania następujących składników:

Składnik	Części wagowe
Dwuchlorobisdi-n-butylosiarczek palladu (II), rozpuszczony w toluenie (20% Pd)	1,35
Pięciochlorok tantal, rozpuszczony w mieszaninie toluenu i olejku rozmarynowego (7,79% Ta)	9,47
Żywiczan żelaza, rozpuszczony w mieszaninie węglowodorów (11,9% Fe)	5,50
Asfalt, rozpuszczony w olejku terpentynowym (30% asfaltu)	3,42
Cykloheksanol	4,56
Toluen	1,14
Octan etylu	1,14
	30,00

Uzyskany roztwór zawierał: 0,9% Pd, 2,46% Ta oraz 2,18% Fe. Został on naniesiony za pomocą malowania pędzlem na ceramikę szklaną, przy czym podłoże to było w stanie szklistym. Następnie podłoże to zostało wypalone w temperaturze 1120°C i przetrzymane w tej temperaturze przez cztery godziny. Tego rodzaju obróbka cieplna przemieniła je na nieprzezroczysty, biały materiał. Jednocześnie zdobniczy zestaw utworzył dobrze przylegającą, głęboko szarą powłokę o godnym uwagi estetycznym wyglądzie.

Jest oczywiste dla biegłych w tej sztuce, że wiele odmian można wykonać w ramach niniejszego wynalazku nie wykraczając poza jego istotę, a wynalazek niniejszy obejmuje wszystkie te odmiany.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zdobionych przedmiotów z ceramiki szklanej, znamienne tym, że zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem nakłada się na przedmiot z ceramiki szklanej wówczas, gdy jest ona w stanie szklistym, a następnie przetrzymuje się taki przedmiot w podwyższonej temperaturze przez okres czasu wystarczający do sceramizowania tego przedmiotu.
2. Sposób według zastr. 1, znamienne tym, że stosowany w nim zdobniczy zestaw z szlachetnym metalem zawiera około 0,25—10 moli pierwiastków topnikowych na mol szlachetnego metalu.
3. Sposób według zastr. 1 lub 2, znamienne tym, że stosowanym w nim szlachetnym metalem jest złoto.
4. Sposób według zastr. 1 lub 2, znamienne tym, że stosowanym w nim szlachetnym metalem jest platyna.
5. Sposób według zastr. 1 lub 2, znamienne tym, że stosowanym w nim szlachetnym metalem jest pallad.
6. Sposób według zastr. 2—5, znamienne tym, że pierwiastki topnikowe zawierają rozpuszczalny związek tantal.
7. Sposób według zastr. 2—5, znamienne tym, że pierwiastki topnikowe zawierają rozpuszczalny związek niobu.
8. Sposób według zastr. 1—7, znamienne tym, że podwyższona temperatura w jakiej przetrzymuje się produkt zdobiony wynosi co najmniej 900°C.
9. Sposób według zastr. 2—8, znamienne tym, że stosuje się w nim od 0,5 do 3,0 moli pierwiastków topnikowych na mol szlachetnego metalu.
10. Zestaw zdobniczy do stosowania w sposobie według zastr. 1—9, znamienne tym, że zawiera w sobie szlachetny metal, topnik o zawartości około 0,25—10 moli pierwiastków topnikowych na mol szlachetnego metalu, oraz nośnik organiczny do tego celu, przy czym wspomniane pierwiastki topnikowe zawierają jeden lub więcej związków metalu lub niobu.

11. Zestaw według zastrz. 10, znamienny tym, że szlachetnym metalem jest złoto.
12. Zestaw według zastrz. 10, znamienny tym, że szlachetnym metalem jest platyna.
13. Zestaw według zastrz. 10, znamienny tym, że szlachetnym metalem jest pallad.
14. Zestaw według zastrz. 10—13, znamienny

tym, że zawiera około 0,5 do 3,0 moli pierwiastków topnikowych na mol szlachetnego metalu.

Engelhard Industries Inc.

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy