

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C04B 41/85, C09C 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15580 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06652 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1999 (09.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 41 318.1 10. September 1998 (10.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BK GIULINI CHEMIE GMBH UND CO. OHG [DE/DE]; Giulini-Strasse 2, D-67065 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STAFFEL, Thomas [DE/DE]; Saarlandstrasse 3, D-67269 Grünstadt (DE). KLEIN, Thomas [DE/DE]; Fritz-Frey-Strasse 8, D-69121 Heidelberg (DE). STRAUB, Jürgen [DE/DE]; Waldstrasse 204, D-68305 Mannheim (DE). SCHMITHÜSEN, Jens [DE/DE]; Taunusstrasse 9, D-56410 Montabaur (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BK GIULINI CHEMIE GMBH UND CO. OHG; Giulini-Strasse 2, D-67065 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, HU, IL, MX, PL, RO, RU, SG, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR DYING CERAMIC SURFACES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBEN VON KERAMIKOBERFLÄCHEN (57) Abstract The invention relates to a method for dyeing ceramic surfaces, whereby a mixed phase pigment is produced in the surface layer of the ceramic mass. Said pigment consists of a colorless metal oxide which crystallizes in a spinel or rutile grating and which is used as host grating. The pigment also consists of an aqueous dyeing solution containing a soluble compound of a bivalent or trivalent metal ion which dyes the host grid, and of a soluble compound of a pentavalent or hexavalent metal ion for electrostatic balancing. According to the invention, the pigment is produced in the surface layer by either incorporating the finely dispersed colorless oxide into the ceramic mass and applying the aqueous dyeing solution to the surface layer, or by mixing the aqueous dyeing solution with an amount of a soluble compound of the metal ions which form the host grid, said amount being sufficient to form the host grating, and by applying said mixture to the ceramic surface. Once the solvent has dried, the ceramic body is fired at a temperature ranging from 300 to 1400 °C during a firing time of 0.5 to 5 hours. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen, wobei in der Oberflächenschicht der Keramikmasse ein Mischphasenpigment aus einem im Spinell- oder Rutilgitter kristallisierenden farblosen Metalloxyd als Wirtsgitter und eine wässrige Färbelösung, welche eine lösliche Verbindung eines das Wirtsgitter färbenden zwei- oder dreiwertigen Metallions und eine lösliche Verbindung eines fünf- oder sechswertigen Metallions zum elektrostatischen Ausgleich enthält, erzeugt wird, indem man entweder das farblose Oxid in feinverteilter Form in die Keramikmasse einarbeitet und die wässrige Färbelösung auf die Oberflächenschicht aufbringt, oder die wässrige Färbelösung mit einer zur Bildung der Wirtsgitter ausreichenden Menge einer löslichen Verbindung der das Wirtsgitter bildenden Metallionen versetzt und diese Mischung auf die Keramikoberfläche aufträgt, und nach Trocknen des Lösungsmittels der Keramikkörper bei 300 bis 1400 °C und einer Brenndauer von 0,5 bis 5 Stunden gebrannt wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von löslichen Verbindungen der seltenen Erden in Kombination mit anderen färbenden Übergangsmetallverbindungen von keramischen Körpern.

Zur Färbung von keramischen Materialien werden in der Regel Metalloxide (Pigmente) verwendet, die bei den üblichen Brenntemperaturen von 700 bis 1400 °C stabil sind. Im Stand der Technik werden dazu insbesondere verwendet die farbigen Oxide des Eisens, Chroms, Mangans, Rein- und Mischphasen mit Spinellstruktur, beispielsweise Verbindungen von Al, Ni, Cr, Zn, Co, Cu, Mn, Fe, U und V, eine Reihe von Silikaten, Sulfiden und Mischphasen mit fargebenden Kationen in farblosen Wirtsgittern vom Rutiltyp wie TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , ZrSiO_4 und PbO_2 .

Bei den Metallen der seltenen Erden handelt es sich um Elemente der 3. Gruppe der Periodischen Systems, sie gehören zu den Übergangsmetallen. Zu den seltenen Erden zählen die Elemente Scandium, Yttrium sowie die auf Lanthan folgenden 14 Elemente, von Lanthan bis Lutetium, die im wesentlichen die Wertigkeit 3+ aufweisen, in der Natur als Oxyde vorkommen. Sie weisen in diesem Oxydationsstadium die unterschiedlichsten Farben auf. Zum Beispiel ist die Verbindung Neodym³⁺ rot-violett oder Praseodym³⁺ grün-gelb.

Charakteristisch für diese Farben ist ihre Intensität, im Gegensatz zu den Farben, die von den anderen Metallen der Übergangsmetalle erzeugt werden, sind die Seltenerdoxyde nur schwach gefärbt bzw. färbend.

Es ist auch bekannt Oxide der seltenen Erden hierzu einzusetzen. Diese Oxide sind in der Regel wasserunlöslich und werden als Pigmente durch unterschiedliche Verfahren auf die Keramikkörper aufgebracht.

Die Verwendung der Oxyde der seltenen Erden als färbende Pigmente für die Keramik ist aus der DE-19739124 bekannt. Hier wird die Verwendung von diesen Oxyden zur Erzeugung purpurfarbener keramischer Dekore beschrieben. Die Pigmente basieren auf einem einbrennfähigen Trägermaterial, z.B. einem Glasfluß, einem Seltenerd-Oxydhydrat und einer Goldverbindung oder kolloidalem Gold. In diesem speziellen Verfahren werden die Oxydhydrate der Elemente Yttrium, Lanthan, Cer und Scandium eingesetzt.

In der WO 97/08115 wird ein weiteres Verfahren zur Herstellung von keramischen Beschichtungen und die dafür geeigneten Beschichtungspulver beschrieben. Die Beschichtungspulver können Oxyde der seltenen Erden sein. Das hier beschriebene Verfahren ist ein elektrostatisches Beschichten mit Oxydpulvern einer bestimmten Korngröße, unter Verwendung von speziell hierfür geeigneten Haftungsmitteln. Als Substrate werden die sog. brandfähigen Substrate eingesetzt, worunter man insbesondere emailierfähige Metalle, sowie keramische Materialien, z.B. Glas, Feinkeramik (Porzellan, Bone China und Vitreous China, Baukeramik (Dachziegel, Fliesen), sowie Sanitärkeramik und Zierkeramik versteht. Der Vorteil dieser Technik besteht darin, daß man die Beschichtung der Substrate mit Pulvern erreicht, die besonders gut fluidisierbar, d.h. verflüssigt sind. Aufgrund dieser guten Fluidisierung des Beschichtungspulvers kommt es während des Besprühens zu keinen technischen Problemen, die Oberfläche des Substrates ist glatt, nicht gewellt, ferner lässt sich so eine entsprechende Beschichtungstiefe auf der Oberfläche von 100 bis 700 µm erzielen.

Im Stand der Technik ist es aber auch schon bekannt, anstelle der Beschichtungspulver, z.B. der Oxydhydrate, sog. Färbelösungen zur Färbung der keramischen Substrate einzusetzen.

In der DE- 197 01 080 C1 wird ein Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in eine Keramikmasse bzw. eine Oberflächenschicht aus der Keramikmasse als Wirtsgitter ein im Spinell- oder Rutilgitter kristallisierendes farbloses Oxyd eingearbeitet ist, eine wässrige Färbelösung, welche eine lösliche Verbindung eines das Wirtsgitter färbenden zwei- oder dreiwertigen Metallions

und eine lösliche Verbindung eines fünf- oder sechswertigen Metallions zum elektrostatischen Ausgleich enthält, erzeugt wird, in dem man, entweder das farblose Oxid in feinverteilter Form in die Keramikmasse einarbeitet und die wäßrige Färbelösung auf die Oberflächenschicht aufbringt, oder die wäßrige Färbelösung mit einer zur Bildung der Wirtsgitter ausreichenden Menge einer löslichen Verbindung der das Wirtsgitter bildenden Metallionen versetzt und diese Mischung auf die Oberfläche aufträgt, und nach Trocknen des Lösungsmittels der Keramikkörper bei 300 bis 1400 °C und einer Brenndauer von 0,5 bis 5 Stunden gebrannt wird.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Färbelösungen recht gleichmäßig auf die Oberfläche aufgetragen, (geprüht, getaucht etc.) werden können und die so erzeugten Farbschichten eine Tiefe von 0,5 bis 2 mm aufweisen. Diese Tiefe erlaubt es, die Keramikoberfläche nachträglich durch Schleifen und Polieren zu bearbeiten, aber auch gewisse Oberflächenmuster zu erzeugen.

Als Färbelösungen werden die löslichen Salze der Übergangsmetalle eingesetzt. Die hier eingesetzte Kombination von Antimon- und Chromsalzen erzeugt die Farbe gelb; in ähnlicher Weise kann man die Farben rosa oder schwarz erzeugen, siehe dazu die DE- 195 46 325 C1 und die DE-196 25 236 C1.

Die hier erzeugten Farben sind in der Regel recht intensiv, es ist mit den oben beschriebenen Verfahren nicht möglich matte Farbtöne oder Pastelltöne, Lüstereffekte ohne Beteiligung von Edelmetallen oder auch nur Farbabstufungen zu erzeugen. Es ist oft auch nur eine gewisse Aufhellung oder Entfärbung der Keramiksubstrate erwünscht, die man mit diesen Färbemethoden nicht erreichen kann. Es ist auch nicht möglich durch die Auftragung weniger konzentrierter Färbelösungen die Aufhellung der eingefärbten Substrate zu erreichen, denn durch die geringe Konzentration wird die Schichtdicke der erzeugten eingefärbten Oberflächenschichten zu gering um eine nachträgliche Bearbeitung erlauben zu können.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit dessen Hilfe es möglich ist, Pastelltöne auf Keramiksubstraten zu erzeugen, bzw. Aufhellung oder Entfärbung der

Substrate zu erreichen, ohne die aufwendige elektrostatische Pigmentauftragstechnik einzusetzen.

Die Lösung der Aufgabe konnte durch die Verwendung von Salzen der seltenen Erden in Form ihrer Lösungen oder Suspensionen gefunden werden. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es möglich ist, Lösungen oder Suspensionen der seltenen Erden in Kombination mit anderen Lösungen von anderen färbenden Metallsalzen auf jede Art von Keramiksubstrat in flüssiger Form aufzutragen, mittels der entsprechenden Trocknungsmethoden zu trocknen, und dann zu brennen, um eine gut durchgefärbte farbige Oberflächenschicht auf dem Keramiksubstrat zu erzeugen.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrigen Lösungen oder Suspensionen der seltenen Erden durch Tauchen, Sprühen oder Aufstreichen auf das Keramiksubstrat aufbringt, und nach Trocknung des Lösungsmittels, das Keramiksubstrat zwischen 300 und 1400 °C, und einer Brenndauer von 0,5 bis 2,5 Stunden brennt.

Als wasserlösliche Salze der seltenen Erden werden die Acetate, die Citrate, Chloride, Nitrate, Oxalate und Sulfate eingesetzt.

Die Kombination mit anderen färbenden Metallsalzen der Übergangsmetalle ermöglicht eine Intensivierung der Farben.

Als besonders günstig hat sich die Verwendung von löslichen Titan-Komplexsalzen als Farbverstärker erwiesen.

xxxxx

Die Färbelösungen zur Herstellung von Pigmenten des Rutiltyps bestehen aus einer in Wasser löslichen Verbindung eines zwei- oder dreiwertigen Metallions, insbesondere aus der Gruppe Nickel, Cobalt und Chrom, sowie einer weiteren löslichen Verbindung eines fünf- oder sechswertigen Metallions, insbesondere Antimon, Niob oder Wolfram, wobei die Salze in einer Konzentration von etwa 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-%, enthalten sind. Als Anionen werden vorzugsweise organische Säuren und insbesondere

komplexbildende Säuren verwendet, die einerseits sehr gute Lösungseigenschaften besitzen und andererseits beim Brennen unter Bildung von Wasser und CO_2 umweltschonend verbrennen. Anorganische Anionen wie Chlorid oder Nitrat können jedoch ebenfalls verwendet werden, soweit man die damit verbundenen Nachteile in Kauf nehmen will.

Weiterhin hat sich herausgestellt, daß ein Zusatz von Kaliumnitrat, Natriumfluorid oder ähnlichen Substanzen, welche als Mineralisatoren wirken, die Bildung der Mischphasenpigmente auch in der Tonmatrix fördern.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, der Lösung noch komplexgebundenes Titan, insbesondere Kalium-Titan-Oxalat, zuzusetzen, wobei allerdings die Mengen durch die geringe Löslichkeit dieser Verbindung auf unter 3 % beschränkt sind. Die Mischphasenfärbung wird durch diesen Zusatz verstärkt, möglicherweise dadurch, daß das Aufwachsen einer Mischphase auf die vorhandenen Wirtsgitter gefördert wird.

Neuerdings ist bekannt geworden, daß durch Milchsäure chelatisiertes Titan (Dihydroxy-bis[2-hydroxypropanato(2⁻)-O¹.O²]-titanat(2⁻)) als Ammoniumsalz (CA-Reg. Nr. 85104-06-5) in bis zu 50 Gew.-%, entsprechend einem Titangehalt von 8.2 Gew.-%, in wäßriger Lösung hydrolysestabil ist und als Katalysator zur Vernetzung von Kunststoffen oder als Haftvermittler verwendet werden kann.

Entsprechende Stabilitäten weisen auch die Na- und K-Verbindungen sowie Verbindungen mit anderen Ammoniumionen auf. Überraschenderweise lassen sich diese Verbindungen mit Salzen drei- und fünfwertiger Ionen, wie sie für die Mischphasenbildung von Rutilgittern gebräuchlich sind in Konzentrationen mischen, die für eine direkte Färbung von Keramikoberflächen ausreichen, ohne daß die Wechselwirkung der verschiedenen Anionen zu einer Unverträglichkeit führt. Als Anionen in diesen Salzen sind organische Säurereste, wie Acetat, Tartrat, Citrat oder Lactat bevorzugt, da sie beim Brennen zu CO_2 oxidiert werden. Anorganische Salze wie Chloride, Sulfate oder Nitrate lassen sich jedoch

ebenfalls einsetzen. 1-3 Gew.-% der drei- und fünfwertigen Ionen und 3-8 Gew.-% des Titans werden dabei bevorzugt. Geringere Mengen der drei- bis fünfwertigen Ionen führen zu blassen Farben, geringere Mengen Titan oder höhere Mengen der färbenden Verbindungen führen zu oxidischen Mischfarben, die nicht die Brillanz und den Farbton der Rutilgitter aufweisen. Bevorzugt wird insoweit die Bildung eines Rutilpigments mit 10-60 %, vorzugsweise 20-40 %, der farbgebenden Ionen.

Die Färbelösungen werden durch Sprühen, Tauchen, Malen, Drucken usw. nur auf die Teile der Oberfläche aufgetragen die eingefärbt werden sollen, wobei die Lösungen je nach aufgetragener Menge mehr oder weniger tief in die Keramikmasse eindringen. Verfärbungen treten so üblicherweise bis zu einer Tiefe von 0,5 bis 2 mm ein, so daß sowohl eine Musterung der Oberfläche als auch eine Bearbeitung beispielsweise durch Schleifen oder Polieren möglich ist.

Als Wirtsgitter für Rutilpigmente wird vorzugsweise Titandioxid eingesetzt, jedoch sind auch SnO_2 , ZrO_2 und andere für diesen Zweck gebräuchliche Oxide verwendbar.

Als Wirtsgitter für Spinelle sind Verbindungen vom Typ MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 oder $\text{Zn}(\text{TiZn})\text{O}_4$, Mg_2TiO_4 , Zn_2TiO_4 einsetzbar.

Durch das Brennen werden die organischen Liganden der Metallverbindung verbrannt bzw. anorganische Anionen verdampft und die zurückbleibenden Metalloxide in die silikatische Phase der Keramik oder unter Bildung von farbigen Pigmenten in die vorgegebenen Wirtsgitter eingebaut.

Die erfindungsgemäß gebildeten Mischphasenpigmente erlauben es, das Spektrum der nachträglichen Färbungen von Keramikoberflächen außerordentlich zu erweitern und eine Vielzahl neuer Farbtöne gezielt aufzubringen.

Die folgenden Versuche verdeutlichen am Beispiel der Herstellung von Rutilpigmenten den Erfindungsgegenstand näher, ohne diesen zu beschränken.

I. Farbmessungen:

Der erhaltene Farbton wurde mit einem Minolta-Chroma-Meter CR 200 ermittelt, wobei die CIE-Normlichtart C (6774K) verwendet wurde. Bei der Ermittlung der Werte wurde das in ISO- und DIN-Normen empfohlene $L^*a^*b^*$ -Farbsystem verwendet. Das $L^*a^*b^*$ -Farbsystem stellt einen Farbkörper dar, durch den drei Achsen gelegt wurden. Die senkrechte Achse ist die L^* -Achse und steht für die Helligkeit der Farbe. Die Achsen a^* und b^* sind in der horizontalen Ebene (Farbkreis) untergebracht, wobei a^* für den Farbton und b^* für die Sättigung steht.

Ein typisches Zitronengelb hat beispielsweise die Helligkeit L^* 81.5; einen a^* -Wert um 0 und einen hohen b^* -Wert von 62.5

II. Resultate der Brennversuche

Versuche mit Lösungen auf der Basis der Elemente Ti, Sb und Cr

Lösungen, die Antimonat und Chrom(III)-acetat enthielten, zeigten einen gelblichen Farbton, der sich beim Vorhandensein von Titan deutlich nach Gelb verschob. Der Zusatz von Oxidationsmitteln (KNO_3 bzw. $K_2S_2O_8$) zur Verbesserung der Farbtiefe ergab geringe Farbvertiefungen in antimonhaltigen Formulierungen (Ti-Sb-Cr sowie Ti-Sb-Ni, das letztere zeigte einen Brauntönen).

Im System Ti-Sb-Cr wurde nun der Einfluß von Mineralisatoren wie NaF und Oxidationsmitteln wie KNO_3 untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Farbe zwar schwach ausgeprägt, gegen den Blindwert jedoch deutlich vorhanden ist und am besten bei einer Formulierung mit allen Komponenten (Ti-Sb-Cr, NaF, KNO_3) herauskam. Cr und Sb sind

beide notwendig, der Effekt des Ti war nur schwach ausgeprägt, ebenso wie der von NaF und KNO_3 . Dies wurde auch bestätigt durch eine Variation der NaF und KNO_3 -Menge sowie der zusätzlichen Einformulierung von Pr (über $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$ und Citronensäure): in keinem Fall wurde ein deutlicher Effekt erhalten.

Die folgenden ausgewählten Rezepturen sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung:

III. Ausgewählte Rezepturen:

Versuch 3: 21,27 % K-Ti-oxidoalat x 2 H_2O (2,9 % Ti); 8,05 % Cr(III)acetat (1,64% Cr); 5,50 % K-Sb-tartrat (2,00 % Sb); 2 % Na-gluconat; 63,2 % dest. Wasser

Versuch 4: 8,05 % Cr(III)acetat (1,64 % Cr); 5,5 % K-Sb-tartrat (2 % Sb); 2,2 % Na-gluconat; 84,25 % dest. Wasser

Versuch 18: 8,05 % Cr(III)acetat (1,64 % Cr); 5,5 % K-Sb-tartrat (2 % Sb); 21,27 % K-Ti-oxalat (2,87 % Ti); 3% KNO_3

Versuch 19: 8,05 % Cr(III)acetat (1,64 % Cr); 5,5 % K-Sb-tartrat (2 % Sb); 21,27 % K-Ti-oxalat (2,87 % Ti); 3 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Versuch 20: 8,05 % Cr(III)acetat (1,64 % Cr); 5,5 % K-Sb-tartrat (2 % Sb); 3 % KNO_3

Versuch 21: 8,05 % Cr(III)acetat (1,64 % Cr); 5,5 % K-Sb-tartrat (2 % Sb); 3 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Versuch 37: 8,05 % Cr(III)acetat (1,64% Cr); 5,5 % K-Sb-tartrat (2 % Sb); 1 % NaF; 4,5 % KNO_3

Versuch 39: 8,05 % Cr(III)acetat (1,64% Cr); 5,5 % K-Sb-tartrat (2 % Sb); 21,27 % K-Ti-oxalat ; 4,2 % $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$

Tabelle 1 Farbwerte nach dem L*a*b*-System

Lösung Nr	L*	a*	b*
Blindwert	74	-2,1	+18
3	73,5	-2,5	+22
4	71,6	-3,8	+22,5
18	72	-3,2	+23,7
19	71,5	-3,2	+23,5
20	71,4	-4,1	+23
21	72	-4	+23

Lösung Nr	L*	a*	b*
Blindwert	86	-3,5	+16
37	72	-2,4	+27,5
39	77	-3	+26

Die oben beschriebenen Formulierungen wurden neben der üblichen Brenntemperatur von 1140 °C auch bei 1000 °C gebrannt, wobei kein Farbeindruck erhalten wurde.

IV. Engobenversuche

Ein generelles Problem bei den oben angeführten Versuchen ist die niedrige Titankonzentration in wäßriger Lösung (2,9 %), die eine Vertiefung des Farbtons dadurch verhindert, daß kein größerer Anteil der Oberfläche mit einem TiO₂-Gitter belegt ist. Eine Lösung bietet hier die sog. Engobientechnik, die in der Anreicherung der Oberfläche mit TiO₂ besteht. Der Engobenton kann dabei entweder natürlich oder künstlich mit TiO₂ angereichert sein.

Zu diesem Zweck wurde eine Engobiermasse aus dem Tonmehl FT-A (hellbrennend) der Fa. Fuchs'sche Tongruben, Ransbach, mit 5 Gewichtsprozent TiO_2 versetzt.

Das Tonmehl wurde folgendermaßen verarbeitet: Der Ton wurde in einer Kugelmühle gemahlen und über ein Sieb mit der Maschenweite 0,063 mm abgesiebt. Die Viskosität wurde durch Einsatz von Verflüssigern (max. 0,1 %) auf Silikat- bzw. Acrylatbasis reguliert. Die Rohlinge wurden dann durch Übergießen und Abtropfen engobiert. Nach Trocknen über Nacht wurden die so erhaltenen Formlinge mit der entsprechenden Chromophorlösung besprüht und anschließend bei 1140 °C gebrannt.

Tabelle 2 35 % Feststoffgehalt original

Substanz	prozentualer Anteil	Beispiel
Ton FT-A	24,5	183,75 g
Na-Feldspat	4,9	36,75
K-Feldspat	0,35	2,63
Quarzmehl	5,25	39,375
Wasser	65	487,50
Summe	100	750

Tabelle 3 35 % Feststoffgehalt modifiziert

Substanz	prozentualer Anteil	Beispiel
Ton FT-A	22,5	169 g
Na-Feldspat	3,9	29
K-Feldspat	0,35	2,6
Quarzmehl	3,25	24,4
Wasser	65	487,50

Zusatz	5,0	27,5
Summe	100	750

Tabelle 4 Zusatz: TiO₂, ZnO, SnO₂, ZrO₂

Engobenmasse	L [*]	a [*]	b [*]
Ton FT-A Blindwert	81,5	-4,2	+16,2
Ton FT-A + GK 37	72,1	+1	+30,8
Ton FT-A/5%TiO ₂ + GK 37	79,4	-3,3	+32 (hellgelb)
Ton FT-A + GK 39	73,9	-3	+27,2
Ton FT-A/5%TiO ₂ + GK 39	76	+3,5	+42 (gelb)
Ton FT-A/5%ZnO	86,7	0,1	+8,8
Ton FT-A/5%ZnO + GK 39	80,8	+2,8	+14,7
Ton FT-A/5%SnO ₂	86,1	+0,7	+14,3
Ton FT-A/5%SnO ₂ + GK 39	79	+2	+20,4
Ton FT-A/5%ZrO ₂	84,9	+1	+16
Ton FT-A/5%ZrO ₂ + GK 39	75,9	+2,1	+26,2

V. Ergebnis:

Nur bei TiO₂ ergab sich eine eindeutige Ockergelbfärbung mit einem Cr/Sb-Farbkörper

Einfluß von TiO₂ bei anderen Färbelösungen:

In gewissen Grenzen lassen sich auch andere Färbelösungen in ihren Färbereigenschaften beeinflussen, wenn man dem zu färbenden Material bzw. einer Engobenmasse TiO₂ beimischt. So ergab beispielsweise eine Cobaltchlorid-Lösung (1) (7 Gew.-% Co) und eine

Eisen (III) chloridlösung (2) (9 Gew.-% Fe) auf der Engobenmasse mit und ohne 5 % TiO_2 deutlich verschiedene Farbtöne.

Tabelle 5

Engobenmasse	L*	a*	b*
Ton FT-A Blindwert	81.5	-4,2	+16,2
Ton FT-A + (1) (Co)	45	-2,86	-14,36
Ton FT-A/5%TiO ₂ + (1) (Co)	59,15	-4,65	-11,93
Ton FT-A + (2) (Fe)	68,85	+10,5	+27,89
Ton FT-A/5%TiO ₂ + (2) (Fe)	78,12	+0,81	+29,13

TiO₂ hellt ganz deutlich die Farbe auf und verändert deren Qualität im Fall von Eisen, wo sich eine Verschiebung von rötlich-bräunlich zu gelblich ergibt.

VI. Einarbeiten von TiO₂ in eine Keramikmasse:

Ein keramischer Scherben mit der Zusammensetzung

SiO₂ 65-72%; Al₂O₃ 18-23%; TiO₂ <=1; Fe₂O₃ <=1; CaO 1-2; MgO <=1; K₂O 2-4 ; Na₂O 1-3; Cr₂O₃ <=0.1; BaO <= 0.1; P₂O₅ <=0.1; Glühverlust 4-5.5 wurde gemahlen, mit 5 Gew.% TiO₂ versetzt, gepreßt und anschließend mit der Färbelösung aus Versuch 37 besprüht und zusammen mit einem unbehandelten Prüfkörper gebrannt. Die Ergebnisse der Brennversuche sind wie folgt:

Tabelle 6

Versuch	L*	a*	b*
Blindwert	79,3	-3,7	+14,6
1	73,5	-2,5	+22
2	71,6	-3,8	+22,5

VII. Färben mit einer Ti/Cr/Sb-Lösung

Keramische Scherben mit einem TiO_2 -Gehalt von $< 0,1$ Gew.-% und ansonsten dem Versuch VI entsprechender Zusammensetzung werden mit den folgenden Lösungen besprüht, getrocknet und bei 1140°C gebrannt.

- | | | |
|-----|----------|---|
| 38. | 2 % Cr | (als Chrom(III)acetat) |
| | 1,4 % Sb | (als Kaliumantimon(III)tartrat) |
| | 8,8 % Ti | (als Dihydroxybis(ammoniumlactato)titanat -
Tyzor LA [®] - 40 % in H_2O) |
| | Rest | Wasser |
| | | |
| 39. | 1,5 % Cr | (als Chrom(III)acetat) |
| | 1,0 % Sb | (als Kaliumantimon(III)tartrat) |
| | 4,0 % Ti | (als Dihydroxybis(ammoniumlactato)titanat -
Tyzor LA [®] - 40 % in H_2O) |
| | Rest | Wasser |
| | | |
| 40. | 2 % Cr | (als Chrom(III)acetat) |
| | 1,4 % Sb | (als Kaliumantimon(III)tartrat) |
| | 2,5 % Ti | (als Titanoxalat) |
| | Rest | Wasser |
| | | |
| 41. | 2 % Cr | (als Chrom(III)acetat) |
| | 1,4 % Sb | (als Kaliumantimon (III) tartrat) |
| | Rest | Wasser |
| | | |
| 42. | 2 % Cr | (als Chrom(III)acetat) |
| | 4,0 % Ti | (als Dihydroxybis(ammoniumlactato)titanat - |

	Tyzor LA [®] - 40 % in H ₂ O)
Rest	Wasser

Tabelle 7

Versuch	L*	a*	b*
Blindwert	80,2	0,85	7,9
38	75,95	1,65	25,4
39	75,5	0,9	27,9
40	74,4	2,5	21,3
41	73,8	1,9	19,5
42	72,5	-4,5	20,3

Lediglich die das ternäre Gemisch enthaltenden Lösungen ergeben eine satte Gelbfärbung durch das gebildete Rutilmischphasengitter. Die Lösung ohne Titan ergibt einen schmutzigen orange Farbton, die Lösung ohne Antimon eine blasse gelb-grüne Färbung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Keramikoberflächen, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Oberflächenschicht der Keramikmasse ein Mischphasenpigment aus einem im Spinell- oder Rutilgitter kristallisierenden farblosen Metalloxid als Wirtsgitter und einer wäßrigen Färbelösung, welche eine lösliche Verbindung eines das Wirtsgitter färbenden zwei- oder dreiwertigen Metallions und eine lösliche Verbindung eines fünf- oder sechswertigen Metallions zum elektrostatischen Ausgleich enthält, erzeugt wird in dem man entweder das farblose Oxid in feinverteilter Form in die Keramikmasse einarbeitet und die wäßrige Färbelösung auf die Oberflächenschicht aufbringt, oder die wäßrige Färbelösung mit einer zur Bildung der Wirtsgitter ausreichenden Menge einer löslichen Verbindung der das Wirtsgitter bildenden Metallionen versetzt und diese Mischung auf die Oberfläche aufträgt, und nach Trocknen des Lösungsmittels der Keramikkörper bei 300 bis 1400 °C und einer Brenndauer von 0.5 bis 5 Stunden gebrannt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wirtsgitter ein Rutilgitter aus TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 oder ZrSiO_4 ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wirtsgitter als feines Pulver in einer Menge von 2 bis 10 %, insbesondere 5 %, enthalten ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Wirtsgitter durch ein oder mehrfaches Tränken mit einer Lösung einer löslichen Verbindung der das Wirtsgitter bildenden Metallionen und Trocknen erzeugt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Färbelösung 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 8 % der jeweiligen Metallverbindungen enthält.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die färbenden Verbindungen aus den Gruppen Ni, Co und Cr sowie Sb, Nb und W ausgewählt sind.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Färbelösung zusätzlich Mineralisatoren enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Färbelösung zusätzlich ein komplexgebundenes Titan, insbesondere Kaliumtitanoxalat enthält.
9. Verfahren nach einem der Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tränklösung zur Bildung des Mischphasenpigments je 1 - 3 % der drei- und fünfwertigen Ionen und 3 - 8 % Dihydroxybis(ammoniumlactato)titanat enthält.
10. Keramikmaterial, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B41/85 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 01 080 C (BK GIULINI CHEMIE GMBH & CO OH) 2 July 1998 (1998-07-02) cited in the application page 2, line 59 -page 6, line 32; claim 1 ---	1-10
A	EP 0 654 507 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24 May 1995 (1995-05-24) claims 1-5; examples 1-3 -----	1-3, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 December 1999

Date of mailing of the international search report

20/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rauscher, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06652

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19701080 C	02-07-1998	CN 1216033 T	05-05-1999
		DE 19800942 C	30-09-1999
		WO 9831647 A	23-07-1998
		EP 0888260 A	07-01-1999
EP 0654507 A	24-05-1995	FR 2712596 A	24-05-1995
		AU 681441 B	28-08-1997
		AU 7764894 A	25-05-1995
		BR 9404479 A	11-07-1995
		CA 2135988 A	19-05-1995
		JP 7188578 A	25-07-1995
		US 5560772 A	01-10-1996
		ZA 9408163 A	19-06-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06652

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B41/85 C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 01 080 C (BK GIULINI CHEMIE GMBH & CO OH) 2. Juli 1998 (1998-07-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 59 -Seite 6, Zeile 32; Anspruch 1	1-10
A	EP 0 654 507 A (RHONE POULENC CHIMIE) 24. Mai 1995 (1995-05-24) Ansprüche 1-5; Beispiele 1-3	1-3, 10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rauscher, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06652

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19701080 C	02-07-1998	CN 1216033 T	05-05-1999
		DE 19800942 C	30-09-1999
		WO 9831647 A	23-07-1998
		EP 0888260 A	07-01-1999
EP 0654507 A	24-05-1995	FR 2712596 A	24-05-1995
		AU 681441 B	28-08-1997
		AU 7764894 A	25-05-1995
		BR 9404479 A	11-07-1995
		CA 2135988 A	19-05-1995
		JP 7188578 A	25-07-1995
		US 5560772 A	01-10-1996
		ZA 9408163 A	19-06-1995