



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 224 026 A1

4(51) C 03 C 1/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 263 240 0

(22) 22.05.84

(44) 26.06.85

(71) VEB Vereinigte Porzellanwerke Kahla, 6906 Kahla, Ernst-Thälmann-Straße 38

(72) Fritsche, Klaus-Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben für die keramische Industrie. Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Pinkfarben, um den Herstellungsaufwand erheblich zu senken und die Verarbeitbarkeit der Farben für Malerdekore wesentlich zu verbessern. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Mischung zur Herstellung von Pinkfarben zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß entsprechend der Zusammensetzung des Pinkfarbkörpers $2 \text{ CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot n \text{ B}_2\text{O}_3$ mit 0,1 % bis 1,5 % Cr_2O_3 mit einem $n > 0,078 \text{ Mol}$ bis $n \leq 1 \text{ Mol}$ die Rohstoffe SiO_2 , SnO_2 , CaCO_3 , Cr_2O_3 und H_3BO_3 gemischt oder die Rohstoffe CaCO_3 und H_3BO_3 vereinigt und zu $2 \text{ CaO} \cdot n \text{ B}_2\text{O}_3$ geglüht und dann mit SiO_2 , SnO_2 und Cr_2O_3 gemischt und gebrannt werden. Der gebrannte Farbkörper wird mit weiteren Rohstoffen wie PbO , CaCO_3 , SiO_2 oder $2 \text{ CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ zur Pinkfarbe feingemahlen. Die Erfindung kann zur Herstellung von Pinkfarben und damit zur Dekoration keramischer Erzeugnisse angewendet werden.

...
Anmelder

VEB Vereinigte Porzellanwerke Kahla
Stammbetrieb des VEB Kombinat Feinkeramik

6906 K a h l a
Ernst-Thälmann-Str. 38

2
1

• Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben.

1 Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben zur Dekoration keramischer Erzeugnisse.

2 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren bekannt, bei denen durch Brennen eines Gemisches aus Zinndioxid und Kreide mit oder ohne Siliciumdioxid sowie mit oder ohne geringen Anteilen Bortrioxid bzw. Borsäure der Farbkörper hergestellt wird. Dabei ent-

- 3 hält die Mischung bis zu 1,5 % Chrom-III-oxid. Seine Wirkung als keramische Farbe wird durch den Zusatz zum gebrannten Gemisch von CaO-PbO-SiO_2 -haltigen Flüssigkeiten erreicht. Das Brennen des Farbkörpers erfolgt nach dem Feinmahlen bei Temperaturen bis zu 1400 °C, zum Teil wird sogar mehrmals
4 gebrannt. Als Basis dient zur Herstellung des Pinkfarbkörpers in jedem Fall Zinndioxid.

Das Patent DAS 14 17 251 beschreibt die Herstellung stabiler Mischphasen mit Pigmenteigenschaften auf der Basis von Zinndioxid, wobei in das Wirtsgitter des SnO_2 6- oder

- 5 5-wertige sowie 1-, 2- oder 3-wertige Kationen mit einem Ionenradius von 0,45 Å bis 0,97 Å eingebaut werden.

Das Patent DAS 12 66 462 beschreibt ein Verfahren zum Verhindern der lokalen Entfärbung bei der Einfärbung von Glasuren durch Pinkfarbkörper. Dem Farbkörper werden

- 6 Oxidationsmittel, z. B. Ceroxid zugesetzt, um eine Reduktion

des Farbkörpers zu verhindern.

Im Patent OS 30 23 941 wird ein Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben beschrieben, wobei der Farbkörper auf der Basis von Calcium-Zinn-Silicium-Chromoxid und Zirkon-

- 7 Titan-Chromoxid synthetisiert wird. Zusätzlich sind 0,01 % bis 10 % Bismut und/oder Phosphor bzw. 0,1 % bis 5 % Bismut und/oder Phosphor, insbesondere in Form von Oxiden enthalten.

- 8 Die derzeitig angewandten Verfahren zur Herstellung von Pinkfarbkörpern beruhen auf dem System $\text{CaO-SnO}_2\text{-SiO}_2$, wobei die Struktur des Titanits CaTiSiO_5 angestrebt wird. Die optimale Synthesetemperatur des CaSnSiO_5 wird mit 1350 °C angegeben. Die Hauptkomponenten sollen im Verhältnis $\text{CaO} : \text{SnO}_2 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 1$ gut vermahlen vorliegen.

- 9 Nach Tumanov und Filippova (Steklo i Keramika 25 (1968), 4, S. 37 - 39) ist ein Pinkfarbkörper der Zusammensetzung $2 \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 0,012 \text{Cr}_2\text{O}_3$ als optimal anzusehen. Ein Zusatz von maximal 2 % B_2O_3 wird als Mineralisator verwendet. Die Brenntemperatur betrug 1350 °C, wobei sich

- 10 eine anschließende Feinmahlung und ein zweiter Brand bei gleicher Temperatur positiv auf die Farbentwicklung auswirkten. Für die gebrannten Pinkfarbkörper wird ein PbO - und CaO -haltiger Fluß verwendet. Der Fluß wird geschmolzen und fein gemahlen dem Farbkörper zugesetzt. Die bekannten

- 11 Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben sind aufwendig. Sie gehen davon aus, daß ein thermisch stabiler, definiert zusammengesetzter Farbkörper unter Anwendung hoher Temperaturen bis 1400 °C, in einer anschließenden Feinmahlung und teilweise in einem zweiten Brand hergestellt und durch

- 12 nachfolgendes Mischen mit einem gesondert gefertigten, durch Schmelzen und Feinmahlen gekennzeichneten Fluß gemischt wird. Darüber hinaus sind die nach den bekannten Verfahren hergestellten Pinkfarben sowohl für die Verarbeitung mit Pinsel als auch mit Malgeräten schwer mal-

- 13 bar und führen zur Senkung der Arbeitsproduktivität. Bei der Anwendung derartig hergestellter Pinkfarben vollzieht

sich im Dekorbrand eine nochmalige Umkristallisation unter teilweiser Freisetzung von Zinnoxid, so daß der betriebene Aufwand zur Farbherstellung nicht gerechtfertigt ist.

Ziel der Erfindung

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben zu entwickeln mit dem Ziel, den Herstellungsaufwand erheblich zu senken und die Verarbeitbarkeit der Farben für Malerdekore wesentlich zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Mischung zur Herstellung von Pinkfarben zu entwickeln, mit der der Herstellungsaufwand von Pinkfarben erheblich gesenkt wird und die Verarbeitbarkeit der Farben für Malerdekore sich wesentlich verbessert.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß

- ein Gemisch aus den Rohstoffen Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Zinndioxid und Chrom-III-oxid naß in Wasser oder Alkohol feingemahlen und getrocknet hergestellt und anschließend diesem Gemisch Borsäure < 1 mm Korngröße zugesetzt wird oder
- daß aus den schon feingemahlen vorliegenden Rohstoffen Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Zinndioxid und Chromdioxid sowie Borsäure < 1 mm Korngröße trocken ein Farbkörperversatz gemischt wird oder
- daß die Rohstoffe Calciumcarbonat und Borsäure < 1 mm Korngröße entsprechend der Zusammensetzung des Farbkörpers zu mischen sind, bei 900°C bis 1100°C zu glühen und anschließend mit den Rohstoffen Siliciumdioxid, Zinndioxid und Chrom-III-oxid feinzumahlen sind.

Bei allen drei Möglichkeiten ist die Farbkörpermischung der Zusammensetzung $2 \text{CaCO}_3 + \text{SnO}_2 + 2 \text{SiO}_2 + n \text{H}_3\text{BO}_3$ ($n > 0,156$ Mol bis $n = 2$ Mol) mit $0,1\%$ bis $2,0\%$ Cr_2O_3

6 4

entsprechend bei 900 °C bis 1250 °C zu brennen.

- 21 Nach dem Brennen des Farbkörpers werden erfindungsgemäß die Rohstoffe Siliciumdioxid, Bleioxid, Calciumcarbonat und/oder Calciumborat zusammen mit dem gebrannten Farbkörper zur Pinkfarbe vermahlen, wobei der Anteil an Pinkfarbkörper bei 30 % bis 70 % liegt.

22

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert:

23

Beispiel 1:

Der Zusammensetzung des Farbkörpers entsprechend wird folgende Mischung zusammengestellt:

- 24
- | | |
|-----------------|-------------------------|
| 34 % bis 42 % | CaCO_3 |
| 26 % bis 32 % | SnO_2 |
| 2 % bis 15 % | H_3BO_3 |
| 22 % bis 26 % | SiO_2 |
| 0,1 % bis 2,0 % | Cr_2O_3 |

- 25 Die Mischung wird ohne Borsäure in einer Alkoholsuspension mit Porzellankugeln oder Flintsteinen feingemahlen. Nach dem Trocknen wird die vorgesehene Menge Borsäure < 1 mm Korngröße der feingemahlenen Mischung zugesetzt und dann bei 1100 °C gebrannt. Der entstandene Pinkfarbkörper wird mit den Rohstoffen in folgendem Verhältnis feingemahlen:
- 26

30 % bis 70 %	Pinkfarbkörper
6,5 % bis 15 %	SiO_2
25 % bis 60 %	PbO
6 % bis 13 %	CaCO_3

27

Beispiel 2

- Entsprechend der Rohstoffmischung für den Farbkörper nach Beispiel 1 werden feingemahlenes Calciumcarbonat und Borsäure < 1 mm Korngröße trocken gemischt und bei 1000 °C 1 Stunde gebrannt. Das entstandene Calciumborat wird zusammen mit den anderen Farbkörperrohstoffen in Alkohol suspen-
- 28

diert und feingemahlen. Die getrocknete Farbkörpermischung wird bei 1100 °C 1 Stunde gebrannt. Der Farbkörper wird mit weiteren Rohstoffen in folgendem Verhältnis zur Pinkfarbe feingemahlen:

29

10 % bis 25 %	PbO
8 % bis 15 %	SiO ₂
10 % bis 25 %	2 CaO . B ₂ O ₃
30 % bis 70 %	Farbkörper

30 Erfindungsanspruch

1 Verfahren zur Herstellung von Pinkfarben für keramische Erzeugnisse gekennzeichnet dadurch, daß entsprechend der Zusammensetzung des Pinkfarbkörpers $2 \text{CaO}_2 \cdot \text{SnO}_2 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ mit 0,1 % bis 1,5 % Cr_2O_3 mit einem $n > 0,078$ Mol bis $n \leq 1$ Mol die Rohstoffe Siliciumdioxid, Zinndioxid, Calciumcarbonat und Chrom-III-oxid naß feingemahlen und nach dem Trocknen mit Borsäure < 1 mm Korngröße gemischt oder die Rohstoffe Calciumcarbonat und Borsäure gemischt und bei 900 °C bis 1100 °C geglüht und anschließend mit den Rohstoffen Zinndioxid, Siliciumdioxid und Chrom-III-oxid naß feingemahlen, die Rohstoffmischung bei 900 °C bis 1250 °C gebrannt und mit weiteren Rohstoffen wie Bleioxid, Calciumcarbonat, Siliciumdioxid oder Calciumborat zur Pinkfarbe feingemahlen werden.

33

2 Verfahren nach Anspruch 1 gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung für den Pinkfarbkörper aus

34 % bis 42 % CaCO_3 ,
26 % bis 32 % SnO_2 ,
2 % bis 15 % H_3BO_3 ,
22 % bis 26 % SiO_2 und
0,1 % bis 1,5 % Cr_2O_3

34

besteht und nach dem Brand mit

6,5 % bis 15 % SiO_2 ,
25 % bis 60 % PbO ,
6 % bis 13 % CaCO_3 und
30 % bis 70 % Pinkfarbkörper

35

oder

36

10 % bis 25 % PbO
8 % bis 15 % SiO_2 ,
10 % bis 25 % $2 \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und
30 % bis 70 % Pinkfarbkörper

zusammengemischt wird.