



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.: C 03 C 9/04
C 04 B 41/06



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

620 888

②① Gesuchsnummer:	5849/76	⑦③ Inhaber:	Rosenthal Aktiengesellschaft, Selb/Bayern (DE)
②② Anmeldungsdatum:	10.05.1976		
③③ Priorität(en):	26.02.1976 DE 2607782	⑦② Erfinder:	Albrecht Täuber, Mitwitz/Schwärzdorf (DE) Otto Streim, Kronach (DE)
②④ Patent erteilt:	31.12.1980		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.12.1980	⑦④ Vertreter:	Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑤④ Verfahren zum Herstellen von Einsprengsel aufweisenden Glasuren.

⑤⑦ Effekt- oder auch Reaktionsglasuren wurden mit Hilfe von Zusätzen in Form von Farbagglomeraten hergestellt, indem feingemahlene Farbkörper mit einer hydrophilen Flüssigkeitangepastet werden und anschliessend die Paste in die Grundglasur suspendiert wird. Dabei eignen sich Siebdruckmedien als hydrophile Flüssigkeiten besonders gut. Mit Hilfe dieses Verfahrens wird dem Künstler ein Mittel in die Hand gegeben, neuartige Erscheinungsbilder bei Einsprengsel enthaltenden Glasuren bei der Keramik hervorzurufen, die auch eine entsprechende Ästhetik besitzen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Herstellen von Einsprengsel aufweisenden Effekt- oder auch Reaktionsglasuren mit Hilfe von Zusätzen in Form von Farbaggglomeraten, dadurch gekennzeichnet, dass feingemahlene Metalloxide und/oder Spinelle und/oder keramische Farbkörper mit einer hydrophilen Flüssigkeit angepasst werden und anschliessend die Farbpaste ohne Auflösung dieser Farbaggglomerate mit einem Anteil zwischen 0,1 und 50 Gewichtsprozent durch Einrühren in die Grundglasur suspendiert wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als hydrophile Flüssigkeit ein Siebdruckmedium verwendet wird.

3. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Farbkörper, wie Glasuren, Farbflüsse und Fritten als Farbaggglomerate zu einer Farbpaste angemacht werden, die eine gleiche oder niedrigere Schmelztemperatur aufweisen als die Grundglasur.

4. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Farbkörper, wie Metalloxide, Spinelle, in der Farbpaste verwendet werden, die eine höhere Schmelztemperatur als die Grundglasur aufweisen.

5. Verfahren nach den Patentansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass reaktionsfreundliche Materialien, insbesondere Titanoxid, Siliziumcarbid, Kalkspat als Farbaggglomerate in der Farbpaste verwendet werden, welche mit der Grundglasur chemisch reagieren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Einsprengsel aufweisenden Effekt- oder auch Reaktionsglasuren mit Hilfe von Zusätzen in Form von Farbaggglomeraten. Keramische Erzeugnisse kann man unter anderem mit transparenten, deckenden, matten und kristallinen Glasuren versehen, wobei sich besondere Effekte ergeben, wenn verschiedene Glasurtypen und Farben ganz oder teilweise dekorartig aufeinanderliegen. Sie werden deshalb auch Effektglasuren genannt. Besonders stark miteinander reagierende Glasuren, die oft auch schon vorgefrittet sind, bezeichnet man auch als Reaktionsglasuren. Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens wird dem Designer ein Mittel in die Hand gegeben, neuartige Erscheinungsbilder bei Einsprengsel aufweisenden Glasuren hervorzurufen, die auch eine entsprechende Ästhetik besitzen.

Weiterhin gibt es auch Glasuren, die vor allem durch Eisenoxid gefärbt sind und gerne in der modernen künstlerischen Keramik benutzt werden. Die Ursachen für die so oft unterschiedlichen Färbungen und Oberflächen solcher eisenoxidhaltigen Glasuren ergeben sich durch die Höhe der Eisenoxidegehalte, der Glasurzusammensetzung, der Art des Brandes und des Glasurauftrags. Die Verbindungen werden als färbende Komponente in die Glasur eingebracht, wobei man Farbtönungen von Gelb, Rot und Grün bis Schwarz erreicht. Ferner sind bei der Herstellung von Weissgeschirr sogenannte Eisenflecken als Glasurfehler bekannt, wobei Eisenverbindungen grobkörnig in der Glasur unregelmässig verteilt sind. Solche Flecken können auch durch färbende Silikate, Titanate, Siliziumcarbidverbindungen etc. hervorgerufen werden. Sie sind aber bei der Geschirrherstellung allgemein unerwünscht, da solche Artikel zur Ausschussware zählen.

Für dekorative Zwecke sind neuerdings solche Flecken bzw. Einsprengsel von Interesse geworden. So wurde bereits in der DE-OS 23 18 241 vorgeschlagen, Scherben von keramischen Produkten mit Eisenteilchen oder mit anderen Metallpartikeln zu versetzen, wobei dann der gebrannte Scherben mit einer passenden Transparentglasur überzogen wird, so dass der keramische Artikel ein dekoratives Aussehen erhält. Eine

weitere Möglichkeit besteht darin, dass man den keramischen Scherben mit ausschmelzenden Rohstoffen versetzt, vor allem mit solchen, die einen hohen Eisenoxidgehalt haben, wie z.B. Lava, Basalt, Pyrit, Schlacken usw. Diese Rohstoffe dürfen aber nicht feingemahlen sein. Solche Glasurmischungen reagieren auf jede Veränderung der Brenntemperatur, der Mischungszusammensetzung als auch auf die Art des Auftrags. Somit sind solche Glasuren von Natur aus sehr instabil und dies führt oft zu wechselndem Aussehen der Glasuroberfläche in Farbe und Textur. Eine industrielle Anwendung solcher Glasuren mit gleichen Ergebnissen ist dabei durch diese Schwankungen über längere Zeit in der Regel nicht möglich.

Weiterhin wird in der US-PS 2 835 601 ein Verfahren zur Herstellung von Einsprengsel enthaltenden Glasuren beschrieben, in dem man zunächst Farbaggglomerate in niedrig schmelzende Gläser oder Kunststoffe einbringt, und nach Erwärmen dieser Mischung über 50°C und anschliessendem Abkühlen auf Raumtemperatur einen Farbkuchen erhält. Um Einsprengsel in der Glasursuspension zu erhalten, muss man diesen Farbkuchen zunächst wieder auf eine entsprechende Korngrösse der gewünschten Einsprengsel bringen. Dieses Verfahren beschränkt sich somit auf einen Träger, der bei Raumtemperatur fest und spröde ist, verflüssigt werden muss und nach Einbettung der Farbkomponente wieder pulverisiert wird. Der Arbeitsaufwand für Mischen, Trocknen und Zerkleinern ist relativ hoch, so dass diese Herstellungsmethode wegen der hohen Kosten in der Industrie nicht allzu häufig angewendet wird. Ausserdem setzen sich die gröberen Einsprengselteilchen in der Glasursuspension leicht ab, wodurch ein ständiges Aufrühren der Glasur notwendig wird. Auch beim Auftragen solcher Glasursuspensionen mit der Spritzpistole auf den keramischen Körper ergeben sich Schwierigkeiten, da es oft zu Verstopfungen durch die harten Teilchen des Trägers kommt. Gerade aber mit dem Spritzverfahren kann man besonders künstlerische Effekte erzielen.

Der Erfindung liegt demgegenüber die Aufgabe zugrunde, ein preiswertes und zuverlässiges Verfahren zum Herstellen von Einsprengsel aufweisenden Effekt- oder auch Reaktionsglasuren mit Hilfe von Zusätzen in Form von Farbaggglomeraten zu schaffen. Insbesondere geht es darum, tropfenförmige oder flockige Farbaggglomerate in normalen wässrigen Grundglasuren so zu suspendieren, dass sich diese nicht auflösen, sondern sich darin gleichmässig verteilen und im gebrannten Zustand als Einsprengsel in der Glasur in Erscheinung treten.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass feingemahlene Metalloxide und/oder Spinelle und/oder keramische Farbkörper mit einer hydrophilen Flüssigkeit angepasst werden und anschliessend die Farbpaste ohne Auflösung dieser Farbaggglomerate mit einem Anteil zwischen 0,1 und 50 Gew.-% durch Einführen in die Grundglasur suspendiert wird.

Dabei wurde überraschenderweise gefunden, dass z. B. Siebdruckmedien als hydrophile Flüssigkeit besonders gut geeignet sind. Ein solches Medium ist nicht nur preisgünstig, sondern es erlaubt sogar unterschiedliche Glasursuspensionen voneinander dispergiert zu erhalten. Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass man solche Farbkörper mit Öl anpastet und in die Grundglasur einrührt. Solche Glasursuspensionen lassen sich labormässig relativ leicht herstellen, da Öl mit Wasser zu einer Entmischung der Glasursuspensionen führt. Beim Auftragen der Glasur oder beim späteren Brennen besteht aber die Gefahr, dass die Glasur abrollt. Bei der Auswahl der hydrophilen Flüssigkeit ist darauf zu achten, dass sie nicht wasserabstossend ist, so dass sie in der Lage ist, die trockenen Farbstoffpulver gut zu benetzen und zu umhüllen, so dass man damit eine mehr oder minder viskose Paste anrühren kann. Dabei sollte die Adhäsion des Mediums zum Farbkörper auch nach dem Einrühren in die Grundglasur grösser bleiben

als die zum Wasser der Grundglasur, damit Tröpfchen oder Flocken in der Grundglasur erhalten bleiben und nicht miteinander koagulieren. Dabei bestimmt im allgemeinen das Verhältnis von hydrophiler Flüssigkeit zum Farbträger wie auch die Viskosität der einzurührenden Paste die Form und die Grösse der Einsprengsel in der Glasur. Der Gehalt der Einsprengsel kann so weit gehen, dass es zur Schlierenbildung in der Glasur kommt. Dies wird allgemein dann erreicht, wenn der Zusatz von eingebrachten grobkörnigen Farbaggglomeraten an die 50 Gew.-% beträgt. Ebenfalls beeinflusst die Rührintensität die Grösse der Einsprengsel. Längeres Rühren ergibt kleinere Einsprengsel. Auch je höher der Anteil der hydrophilen Flüssigkeit ist, um so kleiner werden die Einsprengsel. Je geringer der Anteil der hydrophilen Flüssigkeit ist, um so grösser werden die Einsprengsel, wobei aber im allgemeinen bei ca. 10 mm die Obergrenze erreicht wird. Als Farbkörper kommen dabei Materialien in Frage, die man grundsätzlich in drei Gruppen einteilen kann:

Farbkörper, die etwa eine gleiche oder etwas niedrigere Schmelztemperatur wie die Grundglasur haben. Solche Materialien ergeben Einsprengsel mit verfliessenden unscharfen Konturen bis hin zum Laufglasurereffekt. Insbesondere sind hier Fritten oder Farbflüsse zu erwähnen sowie speziell präparierte Farbkörper, die man durch das Versetzen von Farbkörpern mit Flussmitteln erhält. Letztere können Feldspäte, Glasuren und Fritten sein. Damit ist erreicht, dass die Einsprengsel zur Brenntemperatur der Glasur passen und zu einer glatten Oberfläche auf dem keramischen Erzeugnis führen.

Farbkörper mit höherer Schmelztemperatur als die Grundglasur, die bei der Glatbrandtemperatur nicht oder nur teilweise aufgelöst werden. Hier ergeben sich schärfere Korngrenzen der Einsprengsel bis zur Reliefbildung an der glasierten Oberfläche. Als Farbkörper kommen hier besonders Metalloxide, Spinelle sowie keramische Farbkörper allein oder in Kombination in Frage.

Farbkörper, die bei der Glatbrandtemperatur mit der Grundglasur chemisch reagieren und dadurch verstärkt interessante Oberflächeneffekte in der Glasur hervorrufen, erhalten dann dadurch sogenannte Reaktionsglasur-Effekte. Hier sind insbesondere die Materialien Titanoxid, Kalkspat und Siliziumcarbid zu nennen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung solcher Einsprengsel enthaltender Glasuren ergibt sich eine Unzahl von dekorativen Möglichkeiten für keramische Erzeug-

nisse, speziell für den Bereich Geschirr und Geschenkartikel. Je nach dem Anwendungsbereich und dem ästhetischen Geschmack kann man den gewünschten oder geforderten Effekt durch eine Veränderung der Zusammensetzung in weiten Grenzen ändern. Damit wird man auch den Forderungen der Künstler gerecht, die immer wieder nach neuen dekorativen Mitteln suchen. Insbesondere lässt sich eine solche Glasur einfach und billig herstellen, da vor allem kein grosser technischer Aufwand benötigt wird. Ausserdem wird dem Techniker ein Mittel in die Hand gegeben, sogenannte Laufglasuren zu ersetzen. Solche Glasuren haben nämlich den Nachteil – wie der Name schon besagt, dass eine solche Glasur beim Brennen so viskos wird, dass sie oft bis auf die Brennunterlage herunterläuft. Ein solcher Vorgang führt dann meist zur Fehlware. Vor allem lassen sich aber gleiche ästhetische Wirkungen wie bei den Effekt- und Reaktionsglasuren erreichen, ohne dass man mehrere Glasursuspensionen neben- und übereinander auftragen hat. Da auch die Glasursuspension nicht störanfällig ist, vereinfacht sich und verbilligt sich die Auftragstechnik.

Eine hellgrüne Einsprengsel-Glasur nach der Erfindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Man nimmt eine Glasur, wie sie üblicherweise für die normale Glatbrandtemperatur verwendet wird. Dabei wird das Litergewicht, die Mahlfeinheit, das Absetzverhalten etc. entsprechend den normalen Betriebsglasuren festgelegt. Die Farbe dieser Glasur bildet später die Grundfarbe, in der die Einsprengsel in unterschiedlicher Menge, Farbe oder Grösse eingebettet werden und nach dem Brennen auf dem keramischen Körper erscheinen. Das Anpassen der trockenen Farbkörper, einer Mischung von 5 Gew.-% Degussa-Farbkörper 23264 und 0,05 Gew.-% CoO (RKO), folgt mit einem Siebdrucköl 63/15 von Blythe als hydrophile Flüssigkeit. Die Grundglasur erhält man, indem man 100 Gew.-% trockene Scharffeuer Glasur mit Wasser im Verhältnis von 1:0,8 mischt. Das Einrühren der Paste in diese Grundglasur kann dabei manuell oder durch einen Quirl erfolgen.

Es können auch beliebig viele und unterschiedliche Farbpa-
sten in die gleiche Grundglasur eingebracht werden. Der Anteil der Farbaggglomerate kann allgemein zwischen 0,1 und 50 Gew.-% der Grundglasur betragen. Die fertige Glasurmischung wird dann durch Tauchen, Spritzen usw. auf den keramischen Scherben aufgetragen.