

19



Octroiraad  
Nederland

11 194123

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9202217

51 Int.Cl.<sup>7</sup>  
C03C8/02, C03C3/064, C03C3/091

22 Ingediend: 21.12.1992

30 Voorrang:  
20.01.1992 DE P004201286

73 Octrooihouder(s):  
Schott Glaswerke te Mainz, Bondsrepubliek  
Duitsland (DE).

43 Ter inzage gelegd:  
16.08.1993 I.E. 1993/16

72 Uitvinder(s):  
Dr. Werner Kiefer te Mainz (DE)  
Dr. Erich Rodek te Mainz (DE)  
Dr. Friedrich Siebers te Mainz (DE)

44 Openbaargemaakt:  
01.03.2001 I.E. 2001/03

47 Dagtekening:  
03.07.2001

74 Gemachtigde:  
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

45 Uitgegeven:  
03.09.2001 I.E. 2001/09

54 Glassamenstelling, die vrij is van lood en cadmium, voor het glazuren, emailleren en versieren en de toepassing ervan. Werkwijze voor het glazuren, emailleren en versieren van een dragermateriaal met een glassamenstelling die vrij is van lood en cadmium.

## Werkwijze voor het glazuren, emailleren en versieren van een dragermateriaal met een glassamenstelling die vrij is van lood en cadmium

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het glazuren, emailleren en versieren van een dragermateriaal waarbij een lood- en cadmiumvrije glassamenstelling, welke ten minste  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , en  $\text{SiO}_2$  bevat, wordt toegepast.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit Chemical Abstracts, Vol. 110, no. 6, 100422x (1989), blz. 329. Volgens dit document wordt een loodvrije glassamenstelling bestaande uit 25 gew.%  $\text{SiO}_2$ , 19 gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5 gew.%  $\text{K}_2\text{O}$ , 9 gew.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 33 gew.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3 gew.%  $\text{CaO}$  en 5 gew.%  $\text{Li}_2\text{O}$  als glazuurlaag aangebracht op een ijzeren plaat. IJzer heeft echter een warmteuitzettingscoëfficiënt van meer dan  $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ .

Dit Chemical Abstract beschrijft derhalve het aanbrengen van een glazuur op een dragermateriaal met een warmteuitzettingscoëfficiënt van meer dan  $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ , zoals borosilicaatglazen alsmede glaskeramische voorwerpen.

Volgens de onderhavige uitvinding is nu gebleken dat bepaalde, specifieke glassamenstellingen zeer geschikt zijn voor het glazuren van voorwerpen met een warmteuitzettingscoëfficiënt van minder dan  $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$ , zoals borosilicaatglazen alsmede glaskeramische voorwerpen.

De uitvinding heeft derhalve betrekking op een werkwijze van het hierboven beschreven type, met het kenmerk, dat het dragermateriaal een warmteuitzettingscoëfficiënt van minder dan  $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$  heeft en de glassamenstelling uit de componenten:

20	$\text{Li}_2\text{O}$	0-12 gew.%
	$\text{CaO}$	3-18 gew.%
	$\text{B}_2\text{O}_3$	5-25 gew.%
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3-18 gew.%
	$\text{Na}_2\text{O}$	3-18 gew.%
25	$\text{K}_2\text{O}$	3-18 gew.%
	$\text{SiO}_2$	25-55 gew.%
	bestaat, en voorts eventueel de componenten	
	$\text{MgO}$	0-10 gew.%
	$\text{BaO}$	0-12 gew.%
30	$\text{TiO}_2$	0-5 gew.%
	$\text{ZrO}_2$	0-3 gew.%

en een tot 30 gew.% van een tegen de moffeltemperatuur bestand zijnd pigment bevat.

Bij de werkwijze volgens onderhavige uitvinding worden glassamenstellingen toegepast die vrij zijn van lood, cadmium en andere toxicologisch bezwaarlijke bestanddelen, die aan hoge eisen voldoen, dus in het bijzonder in een breed en betrekkelijk laag temperatuurgebied probleemloos verwerkt kunnen worden en bovendien nog glazuren resp. emails leveren, die voor het gebruik op het technische en in het huishoudelijke gebied zeer goede eigenschappen met betrekking tot de hechtsterkte, de thermische bestandheid, de bestandheid tegen temperatuurwisseling, de bestandheid tegen slijtage en opvallend gedrag bij slijtage, de vlekgevoeligheid tegen verontreiniging en de chemische bestandheid tegen zuren en logen, bezitten.

Verder is de werkwijze volgens de uitvinding bijzonder geschikt gebleken voor de glazuur- resp. emaildecoratie van boorsilicaat glazen en in het bijzonder van glaskeramische voorwerpen met een lage warmteuitzetting op basis van  $\beta$ -eukryptiet- of h-kwartsmengkristallen, die door thermische behandeling, het zogenaamde keramiseren, van een geschikt uitgangsglas vervaardigd worden. Dergelijke glaskeramische voorwerpen munten uit door een warmteuitzetting van  $0 \pm 1 \times 10^{-6}/\text{K}$  in het temperatuurgebied tussen 20 en  $700^\circ\text{C}$ .

Ten aanzien van de verdere stand der techniek wordt het volgende opgemerkt.

Het Oost-Duitse octrooischrift 257.355 beschrijft een glaslaag die zelf weer uit een onderlaag en een bovenlaag met verschillende samenstellingen bestaat. Deze glaslaag wordt aangebracht op thermokoppels van gesinterd korundum, steatiet of platina.

Deze laatstgenoemde materialen hebben echter warmteuitzettingscoëfficiënten van respectievelijk  $7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,  $6-9 \times 10^{-6}/\text{K}$  en  $9 \times 10^{-6}/\text{K}$ . Bovendien verschillen de glassamenstellingen die volgens dit octrooischrift worden toegepast - d.w.z. voor de boven- dan wel de onderlaag - van de glassamenstellingen die volgens de onderhavige aanvraag worden toegepast.

In de Europese octrooiaanvraag 0.018.559 wordt een glassamenstelling beschreven die op een ijzeroxide bevattend dragermateriaal wordt aangebracht. Dit dragermateriaal heeft echter een warmteuitzettingscoëfficiënt die hoger is dan  $5 \times 10^{-6}/\text{K}$ . Ook verschilt de toegepaste glassamenstelling opnieuw van de

glassamenstelling die volgens de onderhavige aanvraag wordt toegepast.

In het Oostenrijkse octrooischrift 324.925 wordt een werkwijze beschreven voor het glazuren van keramische materialen waarbij een zodanige glassamenstelling voor het glazuren wordt gebruikt dat de resulterende glazuurlaag een warmteuitzettingscoëfficiënt van minder dan  $5 \times 10^{-6}/K$  heeft.

- 5 Deze literatuurplaats leert echter dat de hoeveelheid  $Al_2O_3$  van wezenlijk belang is voor het verkrijgen van een voldoende lage warmteuitzetting: bij  $Al_2O_3$  hoeveelheden beneden 17 gew.% zou de warmteuitzetting van de glazuurlaag te hoog worden en derhalve ongeschikt om keramische materialen met eveneens lage uitzettingscoëfficiënten te glazuren.

- 10 De volgens de onderhavige aanvraag toegepaste glassamenstellingen hebben volgens een voorkeursuitvoeringsvorm overgangstemperaturen van 300–510°C, verwekingstemperaturen van 400–610°C en verwerkingstemperaturen van 430–840°C bezitten.

Verder bezitten de glazuren die uit de volgens de aanvraag toegepaste glassamenstellingen worden gevormd volgens een voorkeursuitvoeringsvorm warmteuitzettingscoëfficiënten van 9,20 tot  $16,40 \times 10^{-6}/K$  bezitten.

- 15 Een volgens een voorkeursuitvoeringsvorm bij de werkwijze volgens de aanvraag toegepaste glassamenstelling bestaat uit de componenten:

	$Li_2O$	4–10 gew.%
	$MgO$	0–8 gew.%
	$CaO$	5–15 gew.%
20	$B_2O_3$	10–20 gew.%
	$Al_2O_3$	5–15 gew.%
	$Na_2O$	5–15 gew.%
	$K_2O$	5–15 gew.%
	$BaO$	0–10 gew.%
25	$SiO_2$	30–50 gew.%
	$TiO_2$	0–5 gew.%
	$ZrO_2$	0–<3 gew.%

- 30 De werkwijze volgens de aanvraag is met name geschikt voor toepassing bij het glazuren, emaileren en versieren van glazen voorwerpen met een geringe uitzetting in warmte, en in het bijzonder bij boorsilicaatglazen of glaskeramische voorwerpen.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm bestaat het dragermateriaal daarom uit borosilicaatglazen of glaskeramische voorwerpen.

- 35 Een belangrijk toepassingsgebied van dergelijke glazen resp. glaskeramische voorwerpen zijn tegen temperatuurwisseling bestand zijnde laboriumapparatuur, kookvaatwerk of in het bijzonder ook verhitbare platen, zoals bijvoorbeeld kookplaten.

- 40 Glazuren zijn laagsmeltende glazen, die voor de bescherming, voor de verbetering en/of voor de wijziging van de fysische of chemische oppervlakte-eigenschappen, voor het inbedden, bijvoorbeeld in de elektronica, of slechts voor het versieren en de decoratie van de meest uiteenlopende voorwerpen uit glas, glaskeramiek, keramiek of porselein toegepast worden.

Glazuren bestaan gewoonlijk uit een doorzichtige of doorschijnende glassamenstelling, die volgens de bekende technieken, zoals bijvoorbeeld zeefdruk of opbrengen met een penseel in fijnverdeelde vorm bijvoorbeeld van een paste op het voorwerp opgebracht worden. Het fijngemalen glaspoeder wordt vaak als frit aangeduid.

- 45 Emails zijn glazuren, die kleurende bestanddelen, zoals pigmenten bevatten, waarbij in het emaille het gedeelte pigment tot 30 gew.% kan bedragen.

Pigmenten zijn gewoonlijk tegen het glazuur bestand zijnde oxiden, die afhankelijk van de keuze ervan de gewenste kleurindruk opwekken.

- 50 Het glazuur of het emaille worden bij temperaturen, die onder het verwekingspunt van het te behandelen gevormde voortbrengsel liggen, ingebrand, waarbij de telkens gebruikte glassamenstelling van het glazuur resp. het emaille smelt en zich stabiel met het oppervlak van het gevormde voortbrengsel verbindt.

Het branden dient daarbij ook voor het vervluchtigen van organische dragermaterialen, welke als hulpstoffen voor het aanbrengen van het glazuur resp. het emaille toegepast worden.

- 55 Om een voldoende en langdurige hechting van het glazuur of het emaille na het inbranden en bij de latere toepassing in de praktijk te waarborgen, moeten overeenkomstig de tot dusverre geldende theoretische overwegingen in het bijzonder de warmteuitzettingscoëfficiënten van het te decoreren voorwerp en die van het glazuur of het emaille zorgvuldig op elkaar afgestemd worden.

Tot dusverre traden problemen op bij de glazuur- resp. emaildecoratie van borosilicaatglazen en in het bijzonder van glaskeramische voorwerpen met een lage warmteuitzetting op basis van  $\beta$ -eukryptiet- of h-kwartzmengkristallen, die door thermische behandeling, het zogenaamde keramiseren, van een geschikt uitgangsglas vervaardigd worden. Dergelijke glaskeramische voorwerpen munten uit door een warmte-

5 uitzetting van  $0 \pm 1 \times 10^{-6}/K$  in het temperatuurgebied tussen 20 en 700°C. Onder inachtneming van de thermische bestandheid van deze glastypen moet de decoratie met glazuur resp. emaille bij temperaturen beneden 1000°C plaatsvinden.

Bij de glaskeramik wordt het inbranden van het glazuur resp. het emaille bij voorkeur gelijktijdig, als zogenaamd direct inbranden, met het keramiseringsproces tezamen uitgevoerd.

10 De tot dusverre voor de bekleding en/of voor de decoratie van glazen met lage warmteuitzettingscoëfficiënten en glaskeramische voorwerpen toegepaste glazuren en emails bevatten meestal ook tegenwoordig nog lood en vaak zelfs tevens nog cadmium.

De reden voor de toepassing van lood en cadmium in glazuren is de positieve werking ervan op de smelteigenschappen, een duidelijke verlaging van de smeltemperatuur bij gelijktijdig optimaal viscositeits-

15 gedrag van het glazuur resp. het emaille. Bovendien tonen deze glazuren resp. emails na het direct inbranden een uitstekende bestandheid van de hechting op het dragermateriaal en zijn ze tegen belastingen in de praktijk gedurende lange toepassings-tijden voldoende goed.

Dit is des te verrassender, aangezien in tegenstelling tot de theoretische eis van ongeveer gelijke

20 warmteuitzettingscoëfficiënten tussen dragermateriaal en glazuur resp. emaille deze lood en cadmium bevattende glassamenstellingen hoge warmteuitzettingen van  $5 \times 10^{-6}/K$  tot zelfs  $10 \times 10^{-6}/K$  bezitten. De oorzaak waarom deze bij hoge warmte uitzettende glassamenstellingen op dragermaterialen, die nagenoeg geen warmteuitzetting bezitten, zoals bijvoorbeeld glaskeramik, voldoende hechten, wordt, voorzover dit fenomeen tot dusverre werd begrepen, in het bijzonder ook aan de toevoegsels van lood en

25 eventueel cadmium toegeschreven. Ongunstige toxicologische uitwerkingen van deze stoffen op mensen en het milieu hebben echter intussen tot een gedeeltelijk of geheel verbod van dergelijke lood- of cadmiumverbindingen in decorbekle-dingen geleid.

Met de glassamenstellingen volgens de uitvinding kunnen glazuren en emails worden bereid, die aan de

30 hoge eisen van de praktijk zonder toepassing van toxische of voor het milieu relevante materialen uitstekend voldoen. Gebleken is, dat deze samenstellingen volgens de uitvinding ook zonder toevoegsels van lood-, cadmium-, zink-, tin- en fluorverbindingen alle gewenste eigenschappen bezitten.

Vermoed wordt, dat het duidelijk boven de stand der techniek liggende CaO-gehalte in verbinding met de

35 keuze volgens de uitvinding en de toegepaste hoeveelheid van de andere componenten tot een intensieve en positieve wisselwerking tussen het dragerglas en het glazuur resp. het emaille tijdens het inbranden leidt, en daardoor tot een spanningsvrije en stevig hechtende verbinding gedurende een voldoende lange tijd in de praktische toepassing. Met de glassamenstelling volgens de uitvinding werden uitstekende hechtsterktes van de zich daaruit

40 vormende glazuren na het inbranden, na afschrikproeven en bij een langdurig bedrijf bij 670°C gevonden. Zelfs bij grotere laagdiktes van het glazuur, bijvoorbeeld tot 9  $\mu m$ , vertoonden zich geen afspringingen of afschilferingsneigingen van het dragerglas; en dat ook bij een extreme belasting van temperatuurwisselingen gedurende een vrij lange tijdsperiode. De thermische bestandheid van de samenstellingen is goed en

45 Bij een goede bestandheid tegen chemicaliën, tegen zuren en logen hebben de glassamenstellingen volgens de uitvinding een hoge glans, geringe slijtage en zowel bij raster- alsook bij over het gehele vlak opbrengen praktisch geen opvallend gedragen tegen slijtage. Glazuren volgens de samenstelling van de uitvinding kunnen ook op elk moment zonder problemen met pigmenten tot een hoeveelheid van 30 gew.% gemengd en dan voor de bereiding van kleurige bekledingen

50 en/of decors toegepast worden. Als pigmenten worden daarbij gebruikelijke oxidische materialen gebruikt, die bij de inbrandtemperatuur ten opzichte van de glassamenstelling bestand zijn. Het glazuur kan echter ook op zich gekleurd zijn, bijvoorbeeld door de gerichte toevoeging van kleurende oxiden.

De samenstelling van het glazuurglas wordt eerst homogeen gesmolten en uit het zich vormende glas

55 wordt dan door malen, in het bijzonder natmalen, een glaspoeder met een korrelgrootte  $< 10 \mu m$ , bij voorkeur 1-3  $\mu m$ , vervaardigd. Dit poeder wordt dan met een standaard zeefdrukolie bijvoorbeeld op basis van sparreolie aangepast en

volgens algemeen bekende technieken, bijvoorbeeld door zeefdruk, met behulp van een afdrukbeeld of penseel aangebracht.

Na het inbranden op een glas met een geringe warmteuitzetting of een glaskeramisch voorwerp verkrijgt men glazuurlagen, waarvan de dikte tussen 2 en 9  $\mu\text{m}$  bedraagt. Deze lagen hebben ondanks de zeer grote verschillen in de warmteuitzetting tussen glazuur resp. emaille en het dragerglas een uitstekende hechting en bestandheid tegen temperatuurwisselingen.

In een de voorkeur verdienende uitvoeringsvorm worden aan de glassamenstelling volgens de uitvinding  $\text{Li}_2\text{O}$  in de orde van 4–10 gew.% toegevoegd en het gehalte  $\text{CaO}$  verhoogd.

Beide maatregelen verbeteren de smeltbaarheid van de glassamenstelling duidelijk, waarbij het verhoogde gehalte  $\text{CaO}$ , de door de toevoeging van  $\text{LiO}_2$ , ligt verslechterende chemische bestandheid volledig overcompenseert.

Verdere uitvoeringsvormen, waar de voorkeur aan wordt gegeven, bevatten al naar het latere toepassingsdoel nog tevens bijvoorbeeld 8–10 gew.%  $\text{BaO}$  en/of bijvoorbeeld 6–10 gew.%  $\text{MgO}$ .

De toevoeging aan de facultatieve oxiden blijkt al naar gelang de toepassing van de glassamenstelling voordelig, waarbij hogere  $\text{Li}_2\text{O}$ -gehalten in het algemeen een verlaging van de inbrandtemperatuur ten gevolge hebben.

$\text{BaO}$  kan tot een zeker gehalte als vervanging van  $\text{CaO}$  dienen, maar bewerkstelligt gewoonlijk een verhoging van de inbrandtemperatuur en de warmteuitzetting.

Toevoegsels van  $\text{TiO}_2$  verbeteren de bestandheid tegen zuur, terwijl  $\text{ZrO}_2$  de bestandheid tegen alkali verder verbeteren kan.

De uitvinding wordt door de volgende voorbeelden toegelicht.

Tabel A bevat de samenstelling van de voorbeelden I–XVII van de glazuren volgens de uitvinding in gew.% op oxidebasis:

25

TABEL A

Nr.	I	II	III	IV	V	VI
$\text{Li}_2\text{O}$	10,0	4,0	10,0	4,0	4,0	4,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	10,0	20,0	12,0	10,0	10,0	10,0
$\text{Na}_2\text{O}$	5,0	15,0	5,0	5,0	15,0	5,0
$\text{MgO}$	0,0	0,0	8,0	6,0	0,0	8,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0	5,0	15,0	15,0	15,0	5,0
$\text{SiO}_2$	50,0	30,0	30,0	30,0	46,0	48,0
$\text{K}_2\text{O}$	5,0	15,0	5,0	15,0	5,0	15,0
$\text{CaO}$	5,0	11,0	15,0	5,0	5,0	5,0
$\text{BaO}$	10,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0

  

Nr.	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$\text{Li}_2\text{O}$	4,0	10,0	4,0	10,0	10,0	10,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	10,0	20,0	20,0	20,0	20,0	10,0
$\text{Na}_2\text{O}$	15,0	15,0	5,0	5,0	5,0	5,0
$\text{MgO}$	8,0	8,0	0,0	0,0	8,0	0,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0	7,0	5,0	15,0	5,0	15,0
$\text{SiO}_2$	30,0	30,0	46,0	30,0	32,0	30,0
$\text{K}_2\text{O}$	5,0	5,0	5,0	5,0	15,0	15,0
$\text{CaO}$	13,0	5,0	15,0	5,0	5,0	15,0
$\text{BaO}$	10,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0

TABEL A (vervolg)

Nr.		XIII	XIV	XV	XVI	XVII
5	Li <sub>2</sub> O	4,0	10,0	10,0	9,4	6,4
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,0	10,0	11,3	10,0	10,0
	Na <sub>2</sub> O	5,0	15,0	6,8	5,0	7,6
	MgO	6,0	0,0	0,0	0,0	3,3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,0	12,8	11,4	7,6
10	SiO <sub>2</sub>	30,0	30,0	49,1	41,7	45,1
	K <sub>2</sub> O	5,0	15,0	5,0	5,0	5,0
	CaO	15,0	5,0	5,0	15,0	5,0
	BaO	10,0	10,0	0,0	2,5	10,0

15

Tabel B toont voor de samenstellingen I–XVII uit tabel A telkens de overgangstemperatuur (Tg) in °C, de verwekingstemperatuur (EW) in °C, de verwerkingstemperatuur (VA) in °C, alsmede de warmteuitzettingscoëfficiënten (CTE) tussen 20 en 300°C in 10<sup>-6</sup>/K.

20

TABEL B

Nr.		Tg	EW	VA	CTE
	I	454	567	690	10,18
25	II	374	469	596	14,49
	III	433	533	840	11,41
	IV	382	495	830	12,38
	V	444	557	750	11,50
	VI	447	568	756	10,98
30	VII	374	490	700	13,62
	VIII	365	447	597	13,65
	IX	511	610	765	9,20
	X	422	513	639	10,83
	XI	378	456	630	13,13
35	XII	385	515	755	12,60
	XIII	466	567	689	10,51
	XIV	300	400	430	16,40
	XV	435	537	780	11,02
	XVI	432	531	750	11,48
40	XVII	436	543	705	11,14

Voorbeelden volgens de uitvinding, waar in het bijzonder de voorkeur aan wordt gegeven, zijn daarbij de samenstellingen I, XI, XV, XVI en XVII, met overgangstemperaturen in het traject van 380 tot 450°C, verwekingstemperaturen in het traject van 460–570°C, verwerkingstemperaturen van 630–780°C en warmteuitzettingscoëfficiënten van 10,18 tot 13,13x10<sup>-6</sup>/K.

45

Deze samenstellingen vertonen ook zeer goede hechtsterktes, een hoge thermische en chemische bestandheid en uitstekende gebruikseigenschappen in het verloop van de volgens gebruikelijke en bekende standaardmethoden uitgevoerde onderzoeken alsmede bij lange tijd durende proeven.

50

### Conclusies

1. Werkwijze voor het glazuren, emailleren en versieren van een dragermateriaal waarbij een lood- en cadmiumvrije glassamenstelling, welke ten minste Li<sub>2</sub>O, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, en SiO<sub>2</sub> bevat, wordt toegepast, met het kenmerk, dat het dragermateriaal een warmteuitzettingscoëfficiënt van minder dan 5,0 10<sup>-6</sup>/K heeft en de glassamenstelling uit de componenten:

55

- |    |  |             |
|----|--|-------------|
|    | Li <sub>2</sub> O  | 0-12 gew.%  |
|    | CaO  | 3-18 gew.%  |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5-25 gew.%  |
| 5  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3-18 gew.%  |
|    | Na <sub>2</sub> O  | 3-18 gew.%  |
|    | K <sub>2</sub> O   | 3-18 gew.%  |
|    | SiO <sub>2</sub>   | 25-55 gew.% |
|    | bestaat, en voorts eventueel de componenten  |             |
| 10 | MgO  | 0-10 gew.%  |
|    | BaO  | 0-12 gew.%  |
|    | TiO <sub>2</sub>   | 0-5 gew.%   |
|    | ZrO <sub>2</sub>   | 0-<3 gew.%  |
|    | en een tot 30 gew.% van een tegen de moffeltemperatuur bestand zijnd pigment bevat.  |             |
| 15 | 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de glassamenstellingen overgangstemperaturen van 300-510°C, verwekingstemperaturen van 400-610°C en verwerkingstemperaturen van 430-840°C bezitten. |             |
|    | 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de uit de glassamenstellingen gevormde glazuren warmteuitzettingscoëfficiënten van 9,20 tot 16,40 x 10 <sup>-6</sup> /K bezitten.              |             |
| 20 | 4. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de glassamenstelling uit de componenten:   |             |
|    | Li <sub>2</sub> O  | 4-10 gew.%  |
|    | MgO  | 0-8 gew.%   |
|    | CaO  | 5-15 gew.%  |
| 25 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10-20 gew.% |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 5-15 gew.%  |
|    | Na <sub>2</sub> O  | 5-15 gew.%  |
|    | K <sub>2</sub> O   | 5-15 gew.%  |
|    | BaO  | 0-10 gew.%  |
| 30 | SiO <sub>2</sub>   | 30-50 gew.% |
|    | TiO <sub>2</sub>   | 0-5 gew.%   |
|    | ZrO <sub>2</sub>   | 0-<3 gew.%  |
|    | bestaat.   |             |
|    | 5. Werkwijze volgens een of meer van de voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het dragermateriaal  |             |
| 35 | bestaat uit boorsilicaatglazen of glaskeramische voorwerpen.   |             |