



(10) **DE 10 2024 102 482 A1** 2024.08.08

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2024 102 482.8**

(22) Anmeldetag: **29.01.2024**

(43) Offenlegungstag: **08.08.2024**

(51) Int Cl.: **C04B 41/86** (2006.01)

C03C 4/12 (2006.01)

(66) Innere Priorität
10 2023 103 047.7 **08.02.2023**

(71) Anmelder:
Hoffmüller, Csilla, Dr., 83646 Bad Tölz, DE

(74) Vertreter:
**Beckord & Niedlich Patentanwälte PartG mbB,
83607 Holzkirchen, DE**

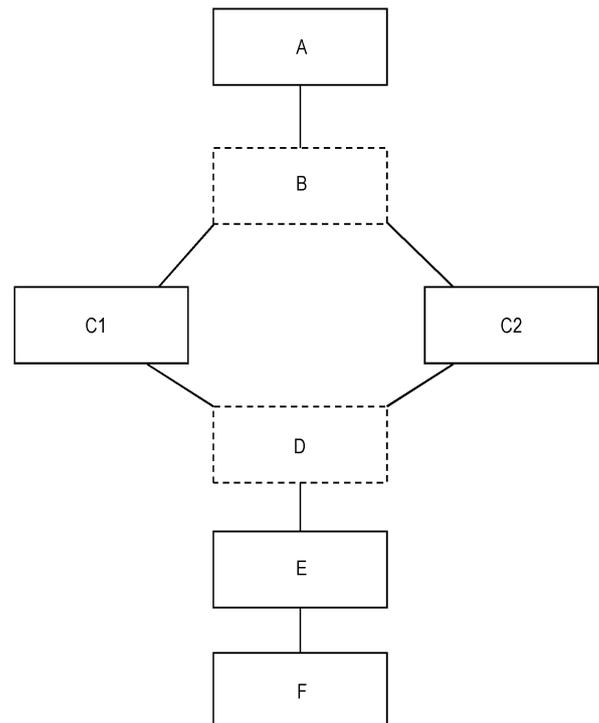
(72) Erfinder:
Erfinder gleich Anmelder

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines lumineszierend glasierten Keramikprodukts und lumineszierend glasiertes Keramikprodukt**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines glasierten Keramikprodukts (7a; 7b) umfassend eine lumineszierende Glasur (2b), das folgende Schritte umfasst: a) Auftragen von Linien (1) auf das Keramikprodukt (7a; 7b) zum Erzeugen von Feldern (6), b) Aufbringen einer ersten lumineszierenden Glasur (2b) innerhalb zumindest eines der Felder (6), c) Aufbringen einer zweiten, transparenten Glasur (3) auf die erste Glasur (2a; 2b), d) Brennen des Keramikprodukts (7a; 7b). Die Erfindung betrifft außerdem ein nach dem Verfahren hergestelltes Keramikprodukt (7a; 7b).



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines glasierten Keramikprodukts umfassend eine lumineszierende Glasur sowie ein zumindest teilweise lumineszierend glasiertes Keramikprodukt.

[0002] Das Glasieren von Keramikprodukten ist mehrere tausend Jahre alt und wurde ursprünglich verwendet, um die Durchlässigkeit von porösen Tongefäßen zu vermindern, die für die Lagerung und den Transport von Flüssigkeiten, zum Beispiel von Lebensmitteln, verwendet wurden. Später wurden Glasuren in vielen unterschiedlichen Zusammensetzungen auch als dekorative Beschichtung für Fliesen verwendet.

[0003] Anders als beispielsweise die Farbe beim Porzellanmalen wird die Glasur entsprechend ihrem technischen Zweck der Abdichtung der porösen Keramik auch eher grob verarbeitet, beispielsweise durch Tauchen, Schütten oder Spachteln. Sowohl beim Auftragen als auch beim Brand der Glasuren kann es daher zu einem Vermischen benachbarter Glasurbereiche kommen.

[0004] Auf dem Gebiet der Keramikglasuren hat es in jüngerer Zeit viele Entwicklungen gegeben, die hauptsächlich auf eine spezielle Oberflächeneigenschaft der fertigen Fliesen abzielen, um zum Beispiel antibakterielle, antimykotische oder sich selbst reinigende Fliesen mit hoher mechanischer Festigkeit und chemischer Beständigkeit herzustellen. Auch wurden den Glasuren bereits photolumineszierende Partikel zugesetzt, damit die Fliesen nachts nachleuchten und dadurch besondere dekorative Effekte, zum Beispiel in Schwimmbädern oder an Außenwänden, zeigen (https://www.researchgate.net/publication/344172770_The_Recent_Developments_in_Ceramic_Glazes). Die Oberflächen von leucht pigmenthaltigen Glasuren sind nach dem Brennen rau und nicht-glänzend.

[0005] Nachleuchtende Keramikfliesen, sowohl für Wände als auch für Böden, können als Wegweiser oder Fluchthinweisschilder im Dunkeln dienen und sollen dafür bestimmte Formen, Figuren oder Zeichen abbilden. Dabei sind klare Abgrenzungen innerhalb der Bildfelder oder Zeichen wichtig, damit diese eindeutig erkennbar sind. Klare Abgrenzungen zwischen Farbfeldern lassen sich auf unterschiedlichen Wegen erreichen, zum Beispiel durch zusätzliche mechanische Schritte an der (fertigen) Fliese oder mosaikartiges Zusammensetzen mehrerer Fliesen-Teile.

[0006] Für klare Abgrenzungen sorgte (ab dem 12. Jahrhundert) in bestimmten Ländern die sogenannte

„Cuerda-Seca“-Technik (https://de.wikibrief.org/wiki/Cuerda_seca), bei der die wasserlöslichen Glasuren an der Oberfläche durch dünne Linien einer fettigen Substanz getrennt (gehalten) wurden, um zu verhindern, dass sie aus ihren abgegrenzten Bereichen herauslaufen oder zusammenfließen. Bei dieser Technik wurde regelmäßig jeweils eine farbige Glasurschicht pro abgegrenztem Bereich verwendet.

[0007] Der Erfindung liegt das Problem zugrunde, auch bei Glasurauftrag mit teils lumineszierender Glasur ein Zusammenfließen einzelner Farbfelder zu vermeiden und dadurch klar gezeichnete Bilder zu erhalten.

[0008] Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, das folgende Schritte umfasst:

- a) Auftragen von Linien auf das Keramikprodukt zum Erzeugen von Feldern,
- b) Aufbringen einer ersten lumineszierenden Glasur innerhalb zumindest eines der Felder,
- c) Aufbringen einer zweiten, transparenten Glasur zumindest auf die erste lumineszierende Glasur, und
- d) Brennen des Keramikprodukts.

[0009] Im ersten Verfahrensschritt a) werden dazu Linien auf das Keramikprodukt aufgebracht, um auf einer zu gestaltenden Oberfläche des Keramikprodukts Felder zu erzeugen, die durch die Linien voneinander abgegrenzt sind.

[0010] Die Linien bilden regelmäßig Konturen eines späteren Bildes oder Motivs auf dem glasierten Keramikprodukt und sind dabei nach mathematischem Verständnis grundsätzlich zusammenhängende, eindimensionale geometrische Konstrukte mit einer relevanten Längserstreckung. Gemäß der Erfindung stellen die Linien zusätzlich schnurförmige Gebilde dar. Eine Linie kann beliebige Verläufe haben, wie gerade, gekrümmt, gewellt und weitere. Eine Linie kann Enden haben oder unendlich sein, wie beispielsweise eine Kreislinie. Der Begriff „Linie“ umfasst zusammenhängende Linien genauso wie mehrere nicht miteinander verbundene oder sich überschneidende bzw. kreuzende Linien. Als Konturlinie kann sie Formen oder Felder umgeben, als Strichlinie wiederholt unterbrochen sein, als Abgrenzungslinie kann sie zwei Felder voneinander trennen und als Schnurlinie auf ihre ausgeprägte dreidimensionale Gestalt hinweisen.

[0011] Da nämlich die Linie der Erfindung durch einen nennenswerten Materialauftrag entsteht, hat sie eine dreidimensionale Ausdehnung und kann in Dicke und Breite variieren. Ihre Dicke oder Höhe bezeichnet ihre vertikale Ausdehnung senkrecht zur

Oberfläche des Keramikprodukts. Ihre Breite ist ihre Ausdehnung quer zu ihrer Längserstreckung.

[0012] Je dicker eine Linie aufgetragen wird, desto dicker können Glasurschichten in den angrenzenden Feldern aufgetragen werden, da die dickere Linie eine höhere mechanische Trennwirkung hat. Dünnere Linien dagegen können im Zusammenspiel mit einem dickeren Glasurauftrag in den Feldern (oder umgekehrt) zu einer Profilierung des Endprodukts führen, was zum Beispiel die Rutschfestigkeit der Oberfläche des Keramikprodukts erhöhen kann.

[0013] Die Linien können mit unterschiedlichen Methoden, beispielsweise per Hand, mit Siebdruck oder anderen Verfahren aufgetragen werden; dabei kann der Auftrag mit unterschiedlichen Werkzeugen erfolgen und ist auf keine Art des Auftragens beschränkt. Die Linien erzeugen nach ihrem Auftragen beidseits zumindest zwei, letztlich aber eine beliebige Anzahl an Feldern bzw. umgrenzten Flächen auf dem Keramikprodukt.

[0014] Die Felder sind gemäß der Erfindung durch die Linien voneinander abgegrenzte und/oder durch Kanten des Keramikprodukts begrenzte zweidimensionale Bereiche der Oberfläche des Keramikprodukts. Sie bilden regelmäßig Teilflächen eines Bilds oder Motivs auf dem späteren glasierten Keramikprodukt.

[0015] Der Begriff „Keramik“ im Keramikprodukt bzw. dem Produkt aus Keramik bezeichnet in der Fachsprache eine Vielzahl an anorganischen nicht-metallischen Werkstoffen, die grob in die Typen Irdengut, Steingut, Steinzeug, Porzellan und Sondermassen unterteilt werden können. Allgemeinsprachlich dient „Keramik“ auch als Oberbegriff für die geformten und gebrannten Produkte, die als Gebrauchs- und Ziergegenstände, Bauteile oder Werkzeuge verwendet werden. Der Ausdruck „Keramikprodukt“ umfasst jede Art von Keramik, Ton (wie beispielsweise Terrakotta) oder keramische Grundmasse. Ein „Keramikprodukt“ der vorliegenden Erfindung ist insbesondere eine schrühgebrannte Keramik, auf der das erfindungsgemäße Verfahren angewandt wird. Ein „glasiertes Keramikprodukt“ gemäß der Erfindung ist ein glasiertes und gebranntes Keramikprodukt und umfasst zum Beispiel eine Fliese, insbesondere eine Wand- oder Bodenfliese, oder ein Medaillon.

[0016] Im zweiten Verfahrensschritt b) wird eine erste Glasur innerhalb zumindest eines der Felder aufgebracht. Eine Glasur ist nach dem Brennen ein wie Glas aussehender, glänzender Überzug, der insbesondere der Oberflächenveredlung von Keramik, wie beispielsweise Steingut, Steinzeug oder auch Porzellan, dient. Glasuren werden zur Verbesserung der Ästhetik, zur Verringerung der Oberflächenrauig-

keit und auch zur Erhöhung der Ritzhärte aufgetragen. Sie bestehen chemisch aus einem Gemisch von Mineralmehlen, wie zum Beispiel Kieselsäure (Quarzmehl), Blei- und Borverbindungen oder Alkali- und Erdalkalioxiden. Oxide sind hauptsächlich diejenigen von Silicium, Bor, Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Strontium, Barium, Blei, Zirkon u. a. Färbende Metalloxide oder lumineszierende Stoffe können beigemischt sein.

[0017] Die in Schritt b) aufgetragene erste Glasur ist regelmäßig eine farbige Glasur. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass einzelne Felder als erste Glasur eine farblose bzw. transparente Glasur enthalten. Dann kann der Farbton der Keramik durchscheinen.

[0018] Die erste Glasur kann unabhängig von ihrer farbigen oder transparenten Ausstattung lumineszierend oder nicht-lumineszierend sein. Wenn eine farblose Glasur lumineszierende Pigmente enthält, kann sie je nach Auftragsdicke ebenfalls getrübt oder gefärbt erscheinen, da sie aufgrund der Leuchtpigmentpartikel nicht mehr vollständig durchsichtig ist.

[0019] Mit dem Auftragen der ersten Glasur entsteht der wesentliche optische Eindruck der gestalteten Oberfläche des Keramikprodukts, also ein Bild oder Motiv auf der Keramik. Es setzt sich regelmäßig aus mehreren Farben in unterschiedlichen Feldern zusammen. Die meist unterschiedlich farbigen Glasuren, die das Motiv erzeugen, werden gemeinsam als erste Glasur aufgefasst. Genauso wie die erste Glasur in unterschiedlichen Feldern unterschiedliche Farben umfassen kann, kann sie in einigen Feldern lumineszierend und in anderen Feldern nicht-lumineszierend sein. Erfindungsgemäß ist aber jedenfalls mindestens ein Feld mit einer lumineszierenden Glasur als erster Glasur gefüllt.

[0020] Mit „Lumineszenz“ wird die optische Strahlung eines physikalischen Systems bezeichnet, die beim Übergang von einem angeregten Zustand zum Grundzustand entsteht. Je nach Anregung unterscheidet man verschiedene Arten von Lumineszenz. Bei der Photolumineszenz erfolgt die Anregung des Systems durch Photonen. Dabei unterscheidet man je nach Zeitdauer zwischen Anregung und Emission des Lichtes zwischen Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Phosphoreszenz ist die durch die strahlende Deaktivierung hervorgerufene Eigenschaft eines Stoffes, nach einem Beleuchten mit sichtbarem oder UV-Licht im Dunkeln nachzuleuchten. Phosphoreszenz ist eine besondere Form der Lumineszenz, des sog. kalten Leuchtens. Sie unterscheidet sich von der rasch (meist innerhalb eines Sekundenbruchteils) endenden Fluoreszenz darin, dass es bei ihr zu einem Nachleuchten kommt, das von Sekundenbruchteilen bis hin zu Stunden dauern kann. Phosphoreszierende Stoffe werden auch als

Luminophore bezeichnet, da sie das Licht scheinbar speichern. Eine lumineszierende Glasur gemäß der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt eine phosphoreszierende Glasur.

[0021] Die Phosphoreszenz von anorganischen Stoffen ist lange bekannt von zahlreichen natürlich vorkommenden Mineralien, die phosphoreszieren. Inzwischen gibt es auch synthetische phosphoreszierende Materialien. Phosphoreszenz entsteht durch Fremdionen, die in eine kristalline oder glasartige Matrix eingebettet sind (Dotierung). Die Sulfide zweiwertiger Metallionen (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}) stellen zum Beispiel wichtige Matrices für phosphoreszierende Materialien dar. Höhere Lichtintensitäten und Leuchtdauern haben Leuchtphosphore auf der Basis von Aluminaten, insbesondere Strontiumaluminat. Die Dotierung erfolgt hier in der Regel mit Seltenerdmetallen wie z.B. Europium.

[0022] In der Keramikverarbeitung werden bevorzugt anorganische Nachleuchtpigmente oder Phosphoreszenzpigmente verwendet. Sie können aus einer einzigen Pigmentsorte bestehen oder aus Mischungen unterschiedlicher Pigmentsorten. Anorganische Nachleuchtpigmente bestehen aus einer anorganischen Grundstruktur und einer Dotierung mit einem Aktivator sowie meist Co-Aktivatoren. Verwendet werden im Wesentlichen zwei Typen: die etwas älteren, auf Sulfiden basierenden Pigmente sowie die moderneren Leuchtpigmente auf Basis von Erdalkalialuminaten, z. B. Strontiumaluminat. Die Dotierung erfolgt häufig mit Europium.

[0023] Erfindungsgemäß geeignete Phosphoreszenzpigmente sind insbesondere Oxide von seltenen Erden und Sulfide, Selenide, Silicate, Aluminate, Fluoroaluminate, Phosphate, Halophosphate, Borate, Germanate, Vanadate, Molybdate und Wolframate von bevorzugt zweiwertigen Metallen wie Zn, Mn, den Erdalkalimetallen Be, Mg, Ca, Sr und Ba und den Seltenerdmetallen. Bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Zusammensetzung wenigstens ein Leuchtpigment, das ausgewählt ist aus Sulfiden, Aluminaten, Silicaten und Phosphaten, die mit einem oder mehreren Schwermetallen und/oder Seltenerdmetallen dotiert sind.

[0024] Um Risse nach dem Brennen zu vermeiden, sollten die Glasuren einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten haben wie das Grundmaterial.

[0025] Je dicker die erste Glasur aufgetragen wird, desto höher ist die Leuchtkraft der Farben oder des lumineszierenden Stoffes.

[0026] Im Verfahrensschritt c) wird eine zweite Glasur zumindest auf die erste lumineszierende Glasur und jedenfalls nur innerhalb zumindest eines durch die Linien definierten Feldes aufgetragen. Sie kann,

muss aber nicht auf diejenigen Felder aufgebracht werden, die mit einer ersten, nicht-lumineszierenden Glasur gefüllt sind. Die zweite Glasur ist transparent. Die transparente zweite Glasur in Schritt c) schützt die von ihr bedeckte erste Glasur vor Umwelteinflüssen und glättet die Oberfläche insbesondere der lumineszierenden ersten Glasur, die regelmäßig rau ist. Ihre glättende Wirkung führt auch zur Vermeidung von verdunkelnder Verschmutzung, die anderenfalls beim Gebrauch an der rauen Oberfläche der ersten Glasur anhaften würde. Auch die zweite Glasur bleibt durch die Linien aus Schritt a) nach Feldern getrennt. Sie wird nicht über die Linien hinweg aufgetragen.

[0027] Im letzten Verfahrensschritt d) wird das Keramikprodukt gebrannt. Ein Keramikprodukt wird, bevor es gebrauchsfertig ist, in einem Brennofen und in der Regel mehrmals gebrannt. Das Brennen bei hohen Temperaturen löst eine chemische Reaktion aus, bei der die Grundmasse bzw. der Ton aushärtet und/oder bei der die aufgetragene Glasur schmilzt.

[0028] Grundsätzlich unterschieden wird zwischen dem sogenannten Schrühbrand und dem Glasurbrand. Beim ersten Brand, dem Schrühbrand, setzt bei ungefähr 600°C eine chemische Reaktion ein, bei der der im Ton enthaltene Quarz zu verglasen beziehungsweise zu versintern beginnt. Der Ton bleibt auch nach dem Schrühbrand porös. Eine glatte Oberfläche des Keramikprodukts entsteht nach Auftragen einer Glasur erst beim zweiten Brand, dem Glasurbrand. Bei diesem Brand ist die Temperatur oft höher als beim ersten Brand, und die aufgetragene Glasur verschmilzt mit dem porösen Grundmaterial. Der Verfahrensschritt d) der Erfindung bezeichnet den Glasurbrand.

[0029] Die Wahl der Brenntemperatur ist von mehreren Faktoren abhängig, wie zum Beispiel der verwendeten Grundmasse, der Art der Glasur und den verwendeten Farben oder lumineszierenden Stoffen. Sie kann daher stark variieren und liegt regelmäßig im Bereich von 700°C bis 1400°C . Bevorzugt wird in einem Bereich von 900°C bis 1100°C , und besonders bevorzugt zwischen 1000°C und 1100°C gebrannt. Besonders bevorzugte Brenntemperaturen sind 910°C bzw. 1040°C . Ein Brennvorgang kann inklusive einer Abkühlphase bis zu 48 Stunden dauern. Bei niedrigerer Brenntemperatur bleiben die Leuchtkraft und Leuchtdauer besser erhalten. Im Rahmen der Abkühlphase können genauso wie bei der Aufheizphase definierte Temperaturrampen und Haltezeiten zur Vermeidung von Rissen vorteilhaft sein, wenn sich die Ausdehnungskoeffizienten der Keramik und der Glasuren zu sehr unterscheiden.

[0030] Insgesamt wendet sich die Erfindung von bislang bekannten Verfahren dahingehend ab, dass anstelle eines lediglich einschichtigen Glasurauf-

trags erstmals auch mit mehrschichtiger Glasur innerhalb der abgetrennten Felder gearbeitet wird. Denn nach dem Auftragen der Linien werden die dadurch erzeugten Felder mit einer ersten Glasur gefüllt, worauf zumindest teilweise eine zweite, transparente Glasur unter Ausschluss der die Felder trennenden Linien aufgetragen und das Keramikprodukt anschließend gebrannt wird. Auch dieser zweischichtige Glasurauftrag kann exakt definierte Bilder mit klar voneinander abgegrenzten Flächen und Formen erzeugen, weil er sich durch die Linien deutlich gliedern lässt. Die zweite Glasur sorgt darüber hinaus dafür, dass insbesondere die Oberflächen von lumineszierenden Glasuren nach dem Brennen glatt und glänzend sind. Weil die zweiten Glasuren aber die Linien nicht bedecken, lassen sich die Linien auch nach dem letzten Brand ertasten.

[0031] Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung enthalten die in Schritt a) aufgetragenen Linien ein wasserabweisendes Material. Das wasserabweisende Material bildet eine Barriere zwischen den wasserlöslichen Glasuren und besteht zum Beispiel aus Kaltwachs, Fett, Öl oder Latex. Dies hat den Vorteil, dass die Glasuren der verschiedenen Felder während des Auftragens und auch beim Brennvorgang nicht ineinanderlaufen. Entsprechend der sogenannten „Cuerda-seca“-Technik werden die wasserlöslichen Glasuren an der Oberfläche durch die Linien mit einer wasserabweisenden Substanz getrennt, um ein Aus- oder Zusammenlaufen der durch sie voneinander abgegrenzten Felder zu verhindern.

[0032] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Linien mit einem Gemisch aufgetragen, das Wachs, insbesondere Kaltwachs, oder Latex, dunkle oder helle Farbpigmente und optional Flussmittel oder Fritte enthält. Bevorzugt wird als dunkles Farbpigment Manganschwärz verwendet. Manganschwärz, auch Eisenmanganoxid genannt, ist ein dunkelgraues bis schwarzes Pigment, das aus Manganerzen aus der Familie der Braunsteine gewonnen wird. Es entsteht zum Beispiel durch Vermahlen von Manganerzen (z. B. Pyrolusit) und ergibt zum Beispiel ein Pulver mit ca. 70 % Mangandioxid (MnO_2), 18 % Siliciumdioxid (SiO_2), und 5 % Eisen(III)-oxid (Fe_2O_3). Neben herkömmlichen hellen Farbpigmenten können bevorzugt auch Glimmer, Gold-, Silber- und andere Metallic-Pigmente in Betracht kommen. Als Wachs wird allgemein ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die bei über etwa 40°C schmelzen und dann eine Flüssigkeit niedriger Viskosität bilden. Auch Wasser kann, wie oben erwähnt, zur besseren Verarbeitbarkeit des Gemischs verwendet werden.

[0033] Kaltwachs eignet sich als Bestandteil des Gemisches für die Linien besonders gut. Es ist eine

wässrige Suspension von kleinen Wachspartikeln. Im Gegensatz zum Fett lässt sich daher Wasser zu Kaltwachs hinzufügen, um es zu verdünnen und um eine bessere Malbarkeit zu erhalten. Kaltwachs sickert außerdem nicht in die poröse Fliese ein - im Gegensatz zu Fett -, weil es kleine Wachspartikel enthält, die nach dem Trocknen fest werden. Durch das Kaltwachs wird die Linie nach dem Trocknen zudem deutlich höher, als bei der Verwendung von Fett. Daher kann die Trennwirkung der Linie für eine zweite Glasurschicht verbessert werden.

[0034] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann das Keramikprodukt nach Auftragen der Linien, die wasserabweisendes Material enthalten, und Aufbringen der Glasuren bei mindestens 1.000°C gebrannt werden. Das heißt, die Brenntemperatur liegt bei 1.000°C oder darüber. Die gewählte Brenntemperatur hat zur Folge, dass sich die Linien fest mit der Fliese verbinden und nach dem Brennen nicht abkratzen sind. Erklärbar ist dies durch einen in der Gasphase stattfindenden Prozess, wobei leichter verdampfbare Bestandteile aus den Glasuren, nicht aber Pigmente, in die Gasphase gelangen und ein Gleichgewicht mit den flüssigen Glasuren bilden. Durch einen dynamischen Gasphasenprozess scheiden sich die Glasurteilchen beim Abkühlen über dem gesamten Keramikprodukt, ihrer ursprünglichen Trennwirkung zum Trotz also auch über den nicht-glasierten Linien, ab. Diese dünne transparente Glasurschicht führt zu einer festen Verbindung der Linien mit den angrenzenden Glasuren auf der keramischen Grundschicht. Des Weiteren führt die Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses dazu, dass die zusätzliche transparente Glasurschicht mit steigender Temperatur dicker wird.

[0035] Nach einer alternativen Ausgestaltung wird ein Keramikprodukt gemäß der Erfindung unter 1.000°C gebrannt. In diesem Fall können die Linien mit Aufglasur bzw. Aufglasurfarbe und einem wasserabweisenden Material aufgetragen werden. Aufglasurfarben oder Muffelfarben sind Farben zur Bemalung von bereits glasierter und im zweiten Brand bereits glatt gebrannter Keramik, insbesondere Porzellan. Aufglasurfarbe besteht aus Metalloxiden und Flussmittel. Sie kann erfindungsgemäß mit einem wasserabweisenden Material, wie oben definiert, gemischt werden. Als Flussmittel kann zum Beispiel Blei- oder Boratglas dienen, das bei relativ niedriger Temperatur schmilzt. Die Verwendung von Aufglasurfarbe hat den Vorteil, dass sie fertig erhältlich ist, eine hohe Farbintensität besitzt, einfach zuzubereiten ist und sich mit einem wasserabweisenden Material mischen lässt. Üblicherweise werden die Aufglasurfarben auf die glasierte Keramik aufgetragen und einem dritten Brand, dem Farbbrand, ausgesetzt. Die Aufglasur wird erfindungsgemäß nicht wie üblich als Aufglasurdekor auf einer Glasur verwendet, sondern in Verbind-

ung mit einem wasserabweisenden Material zum Auftragen von Linien direkt auf die keramische Grundschrift des Keramikprodukts. Die neuartige Verwendung von Aufglasurfarbe hat den Vorteil, dass die Brenntemperatur unterhalb von 1.000°C bleiben kann, um dennoch fest mit der keramischen Grundschrift und den benachbarten Glasuren verbundene Linien zu ergeben.

[0036] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung enthält das Material für die Linien Füllstoffe wie Feldspat, Ton oder Fritte. Als Fritte wird ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Glas- und Keramikschmelzen bezeichnet, das sehr häufig Silicium- und Aluminiumoxide enthält. Durch diese Zusätze wird die Viskosität der Linienmischung bei der Brenntemperatur geeignet eingestellt. Dadurch wird eine gute Anbindung zu der Fliese ermöglicht und ein Überschmelzen in die angrenzenden Glasuren verhindert.

[0037] Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung beinhaltet ein zumindest oberflächliches Antrocknenlassen der Linien vor dem Auftragen der ersten Glasur. Die Linien sind damit noch nicht vollständig trocken. Ein vollständiges Trocknenlassen der Linien ist vorteilhaft, wenn besonders klare und präzise Bilder entstehen sollen. Auch die erste Glasur sollte zumindest oberflächlich angetrocknet sein, bevor die zweite Glasur darauf aufgetragen wird. „Oberflächlich Antrocknen“ bedeutet, dass die Glasur bei üblichem Raumklima auf der Oberfläche trocken aussieht, danach aber noch einen nennenswerten Anteil an Feuchtigkeit enthält, den sie beim weiteren Trocknen bei üblichem Raumklima und beim Brennen verliert. „Angetrocknet“ kann einen noch leicht klebrigen Zustand bezeichnen. Der Vorteil der angetrockneten Linien bzw. Glasur besteht in einer erhöhten Eigenstabilität.

[0038] Dadurch lassen sich die bearbeiteten Keramiken leichter handhaben, weil die aufgebrachten Linien bzw. Glasuren nicht mehr so leicht verlaufen. Außerdem erhöht sich durch den Trocknungsprozess die Hydrophobizität und dadurch die Trennfunktion der Linien. Die übereinander aufgetragenen Glasuren neigen dadurch weniger dazu, sich zu vermischen. Kaltwachs und Latex eignen sich besonders zur Beimischung zum Material für die Linien, u. a. weil sie beim Trocknen ein Verhärten zeigen. Dadurch kann die Höhe der damit gezeichneten Linien und damit deren Barrierewirkung vergrößert werden.

[0039] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung wird für das Auftragen der Linien in Schritt a) ein Material verwendet, dessen Pigmente teilweise oder vollständig lumineszierend sind. Lumineszierende Pigmente sind solche, die im Dunkeln leuchten können, und umfassen sowohl fluoreszierende als auch

phosphoreszierende Pigmente. Besonders bevorzugt sind phosphoreszierende Pigmente. Werden lumineszierende Pigmente gezielt in bestimmten Abschnitten der Linien oder in bestimmten Feldern eingesetzt, so kann das Motiv desselben Keramikprodukts sowohl bei Tag als auch bei Nacht erkennbar sein.

[0040] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird dem Material für die Linien beziehungsweise der lumineszierenden Glasur das Leuchtpigment SrAl_2O_4 (Strontiumaluminat) zugesetzt. Als „Leuchtpigment“ wird ein Pigment bezeichnet, das lumineszierend ist. Erfindungsgemäß sind insbesondere phosphoreszierende Leuchtpigmente bevorzugt, wie zum Beispiel Strontiumaluminat, dotiert mit Europium. Strontiumaluminat ist ein silberfarbener geruchloser Feststoff, der wasserunlöslich ist. Er besitzt eine monokline Kristallstruktur mit der Raumgruppe P21 (Raumgruppen-Nr. 4) oder P21/m (Nr. 11). Die Struktur bildet ein dreidimensionales Netzwerk von eckenverknüpften AlO_4 -Tetraedern, in dessen Hohlräumen sich die Strontiumionen befinden. Zu einem erfindungsgemäß besonders geeigneten Aluminat gehört mit Europium und/oder Dysprosium dotiertes Strontiumaluminat (SrAl_2O_4 : Eu,Dy).

[0041] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird auch durch das eingangs genannte glasierte Keramikprodukt gelöst, das in einem Verfahren nach einem der oben erläuterten Ansprüche entstanden ist. Erfindungsgemäß besteht das glasierte Keramikprodukt aus einer keramischen Grundschrift mit darauf aufgetragenen Linien und daraus resultierenden Feldern, wobei zumindest eines der Felder mit einer ersten lumineszierenden Glasur unmittelbar auf der keramischen Grundschrift gefüllt ist, auf der eine transparente zweite Glasur aufgetragen ist. Einige oder alle übrigen Felder des glasierten Keramikprodukts können mit nicht-lumineszierender farbiger oder farbloser Glasur und wahlweise einer darüber aufgetragenen zweiten transparenten Glasur gefüllt sein. Wie auch die erste Glasur bedeckt die zweite Glasur nur Felder, wird also unter Ausschluss der die Felder trennenden Linien aufgebracht.

[0042] Als keramische Grundschrift wird das unglasierte Keramikprodukt angesehen, das einen ersten Schrühbrand durchlaufen haben kann und das den Grundbestandteil des glasierten Keramikproduktes bildet. Die Felder sind durch die direkt auf der keramischen Grundschrift aufgetragenen Linien voneinander getrennt und zumindest in einem Feld mit einer ersten lumineszierenden Glasur gefüllt. In den weiteren Feldern kann die erste Glasur grundsätzlich farbig pigmentiert oder unpigmentiert und lumineszierend oder nicht-lumineszierend sein. Die zweite Glasur, die zumindest auf der ersten lumineszieren-

den Glasur aufgebracht ist, ist jedenfalls transparent und bedeckt die Linien nach ihrem Auftrag nicht. Das glasierte Keramikprodukt kann eine einfarbige oder mehrfarbige, teilweise oder vollständig nachleuchtende Fliese sein.

[0043] Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die glasurseitige Oberfläche zumindest über den lumineszierenden Feldern glatt. Wie eingangs erwähnt, sind Leuchtpigmenthaltige Glasuren nach dem Brennen demgegenüber regelmäßig rau. Denn im Gegensatz zu üblicherweise in Glasuren verwendeten Pigmenten können Leuchtpigmente durch die Schmelzmatrix der Glasur in ihrer Funktionalität gestört oder gar zerstört werden. Dieser Effekt ist umso intensiver, je kleiner die Pigmente sind. Daher können sie nicht in beliebig fein vermahlener Form erfolgreich eingesetzt werden. Die glatte Oberfläche der ersten lumineszierenden Glasur entsteht erst zuverlässig durch die transparente zweite Glasur, die die raue Oberfläche der ersten lumineszierenden Glasur glättet und sie so zum einen vor Umwelteinflüssen schützt und zum anderen abwischbar macht.

[0044] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann die zweite transparente Glasur zumindest auf einem Feld exakt die gleiche Fläche bedecken, wie die erste lumineszierende Glasur darunter. Eine größere Fläche als die erste Glasur dürfte die zweite Glasur nur dann bedecken können, wenn die erste Glasur das für sie vorgesehene Feld nicht vollkommen ausfüllt. Denn die zweite Glasur erstreckt sich regelmäßig über das gesamte Feld bis an seine durch die Linien gezogenen Grenzen. Eine kleinere Fläche als die erste Glasur kann die zweite Glasur jedenfalls dann bedecken, wenn sie die erste Glasur nicht vollständig bedeckt. Darunter kann aber der Schutz für und die Wirkung der ersten Glasur leiden. Daher bedeckt die zweite transparente Glasur vorzugsweise exakt die gleiche Fläche wie die erste lumineszierende Glasur.

[0045] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung kann die glasurseitig glatte Oberfläche durch die Linien unterbrochen sein. Da die glättende zweite transparente Glasur nicht auf den Linien aufgetragen ist, können die Linien eine ihrer Struktur nach unterschiedliche Oberfläche aufweisen. Somit kann die glatte Oberfläche aneinander angrenzender Felder durch die abweichende Oberfläche der Linien unterbrochen sein.

[0046] Die erste und die zweite Glasur bedecken nur Felder und keine Linien. Die Glasuren und das Material für die Linien stoßen sich zudem schon im ungebrannten Zustand ab. Damit entstehen an den Berührungsgrenzen zwischen den Glasuren und den Linien aufgrund ihrer Oberflächenspannung im ungebrannten Zustand auf die Keramik hin abwärts

gerichtete Wölbungen, die auch nach dem Brennen erhalten bleiben. Sie bleiben auch am fertigen Keramikprodukt tastbar, so dass zwar jeweils die Felder für sich genommen eine glatte Oberfläche bieten, die aber durch die sicht- und tastbaren Linien voneinander getrennt sind. Die Wölbungen der Glasuren und der Linien an ihren Berührungsgrenzen führen zudem zu einem dreidimensionalen Effekt, der durch Spiegelungen beim Betrachten unterstützt sein kann.

[0047] Außerdem gibt es Glasuren, die sich nicht nur, wie oben beschrieben, mit den Linien nicht vermischen, sondern sich während des Brennens von den regelmäßig schwarzen Linien zurückziehen und den Linien gegenüber einen Abstand aufbauen. Dadurch scheint die Keramik als dünner Rand zwischen der Glasur und der Linie hervor. Der Effekt kann durch das Halten der Brenntemperatur beim Brennen der glasierten Keramik noch verstärkt werden.

[0048] Die Linien können auch eine unterschiedliche Dicke oder Höhe im Vergleich zu den Glasurfeldern aufweisen und daher entweder als Rille - im Fall von tieferliegenden Linien - oder als Vorsprünge tastbar sein und die glatte Oberfläche des Keramikprodukts dadurch unterbrechen. Ein Höhenunterschied zwischen den Linien und den glasurgefüllten Feldern kann die Rutschfestigkeit insbesondere von Bodenfliesen erhöhen. Er kann auch für Blinde tastbare Hinweise auf dem Keramikprodukt erzeugen.

[0049] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung können die Linien des Keramikprodukts lumineszierend sein. Gemäß dieser Ausführungsform der Erfindung können nur einzelne Felder, alle Felder und die Linien, teilweise oder ganz, lumineszierend sein. Dadurch kann das tagsüber sichtbare Bild oder zumindest das Motiv des Keramikprodukts auch nachts sichtbar sein. Alternativ kann sich das nachts sichtbare Bild des Keramikprodukts vom tagsüber sichtbaren Bild unterscheiden, indem zum Beispiel nur bestimmte Abschnitte der Linien und/oder Felder im Dunkeln leuchten.

[0050] Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung können die Linien des glasierten Keramikprodukts aus Aufglasur und einem wasserabweisenden Material bestehen. Diese erfindungsgemäße Ausführungsform ist besonders vorteilhaft, wenn die Brenntemperatur unterhalb 1000°C liegen soll. Da Aufglasur bzw. Aufglasurfarbe bereits farbig erworben werden kann, ist keine Pigmentierung des Linienmaterials mit beispielsweise Manganschwartz nötig, um klar kontrastierende Linien zu zeichnen. Aufglasurfarbe hat regelmäßig eine niedrigere Schmelztemperatur als die Glasuren, zum Beispiel zwischen 700 und 880°C, schmilzt also früh und verbindet sich mit der keramischen Grundsicht. Ein Zusammenfließen mit den Glasuren wird - neben dem wasserab-

weisenden Material - auch durch die begrenzte Menge der in der Aufglasurfarbe vorhandenen Flussmittel und die niedrige Brenntemperatur verhindert. Ist die Brenntemperatur höher, kann das enthaltene Flussmittel, das für die Verbindung von Pigment an die keramische Grundschrift sorgt, zu flüssig werden. Seine Fließfähigkeit kann beispielsweise durch Zugabe von Fritte herabgesetzt werden. Daher eignet sich Aufglasurfarbe als Linienmaterialbestandteil besonders bei Brenntemperaturen unter 1000°C.

[0051] Anhand eines Querschnitts durch ein erfindungsgemäß glasiertes Keramikprodukt lässt sich demnach erkennen, bei welcher Temperatur das Keramikprodukt gebrannt wurde. Ist eine dünne transparente Glasurschicht über den Linien erkennbar, muss die Brenntemperatur über 1000°C gelegen haben, da der Effekt der sich über den Linien dünn abscheidenden Glasurschicht ansonsten nicht eintritt. Ist wiederum keine transparente Glasurschicht über den Linien vorhanden und sind die Linien trotzdem fest, lässt dies auf eine Brenntemperatur unterhalb von 1000°C schließen und auf ein Linienmaterial, das zum Beispiel Aufglasurfarbe und wasserabweisendes Material enthält.

[0052] Das Prinzip der Erfindung wird im Folgenden anhand von Zeichnungen beispielshalber noch näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen (nicht maßstabgerecht):

Fig. 1: ein Ablaufdiagramm eines beispielhaften Verfahrens der Erfindung,

Fig. 2 bis 6: den Ablauf des erfinderischen Verfahrens anhand von Querschnitten durch ein erfindungsgemäßes Keramikprodukt,

Fig. 7a, 7b: beispielhafte Keramikprodukte.

[0053] **Fig. 1** zeigt ein Ablaufdiagramm eines beispielhaften Verfahrens der Erfindung. Es geht von einem schrühgebrannten Keramikprodukt aus, das mit einer Oberfläche die keramische Grundschrift einer späteren glasierten Keramik (vgl. **Fig. 7a, 7b**) bildet. In einem ersten Schritt A, entsprechend dem Schritt a) des Verfahrensanspruchs 1, werden nun Linien mit grundsätzlich beliebigem Verlauf auf das Keramikprodukt aufgetragen, wodurch auf der zu gestaltenden Oberfläche des Keramikprodukts beidseits der Linien Felder entstehen. Die Felder sind entweder durch die Linien oder durch Außenkanten des Keramikprodukts an dessen Umfang begrenzt. Die Linien bestehen aus wasserabweisendem Material wie Wachs, Fett oder Öl und wahlweise Hilfsstoffen und bilden sowohl mechanisch eine Barriere als auch chemisch eine hydrophobe Sperre für die hydrophilen Glasuren.

[0054] Als zweiter Schritt B sollte abgewartet werden, bis die Linien mindestens angetrocknet sind. Dadurch erhöht sich ihre Festigkeit beziehungsweise

Stabilität gegen Verlaufen und begünstigt zusätzlich eine gute mechanische Trennwirkung. Beim Trocknen erhöht sich außerdem die Hydrophobizität des Linienmaterials und damit auch die Trennwirkung.

[0055] Anschließend werden die Felder in Schritt C1 oder C2 mit einer ersten Glasur gefüllt. Dieser Schritt entspricht dem Schritt b) des Verfahrensanspruchs 1 und kann jedem Feld eine eigene erste Glasur bescheren oder mehreren oder allen Feldern dieselbe erste Glasur. Sie ist regelmäßig farbig, gelegentlich auch farblos, und zumindest in einem Feld lumineszierend. Die erste Glasur trägt maßgeblich zum optischen Eindruck der späteren glasierten Keramik bei.

[0056] Beispielsweise wird in Schritt C1 eine lumineszierende erste Glasur oder in Schritt C2 zum Beispiel eine nicht-lumineszierende erste Glasur in eines der in Schritt A entstandenen Felder aufgebracht. Die Bezeichnungen der Schritte C1 und C2 geben dabei keine zwingende zeitliche Reihenfolge vor. Mindestens ein Feld jedenfalls wird mit einer lumineszierenden ersten Glasur gefüllt. Die schnurartigen Linien bilden eine Barriere, so dass die auf die keramische Grundschrift aufgetragenen Glasuren nicht über die Linien fließen. Die Barrierefunktion der Linien erhöht sich zusätzlich, weil sie ein wasserabweisendes Material enthalten. Mit den Linien können somit Konturen eines Bildes oder Motivs gezeichnet werden, wie beispielsweise einer Blume oder einer Kirche (vgl. **Fig. 7a, 7b**). Die mit Konturen umgebenen Felder lassen sich dann mit unterschiedlich farbigen oder farblosen und ggf. nachleuchtenden ersten Glasuren beliebig ausfüllen.

[0057] In einem optionalen Schritt D können die ersten Glasuren zunächst oberflächlich antrocknen, wodurch ihre Oberfläche fester wird und ggf. eine weitere Glasur leichter darauf aufgebracht werden kann.

[0058] Auch ohne den Schritt D wird in einem anschließenden Schritt E die zweite Glasur zumindest auf die erste lumineszierende Glasur aufgetragen - entsprechend dem Schritt c) des Verfahrensanspruchs 1. Die zweite Glasur ist transparent und wird ebenfalls nur innerhalb der Felder beidseits der Linien auf die erste oder die ersten Glasur(en) aufgetragen. Sie wird nur bis zur jeweils die Felder begrenzenden Linie und nicht auf die oder über der Linie selbst aufgetragen und bedeckt daher nach dem Schritt E nur die ersten Glasuren bzw. zumindest die Felder mit lumineszierenden ersten Glasuren.

[0059] Die Glasuren können bleihaltig oder bleifrei sein. Der Bleigehalt ermöglicht eine niedrige Brenntemperatur wie zum Beispiel 800°C.

[0060] In Schritt F wird das fertig gestaltete Keramikprodukt bei einer geeigneten Temperatur gebrannt, entsprechend dem Schritt d) des Verfahrensanspruchs 1. Dadurch verbindet sich das Bild oder das Motiv aus Linien und glasierten Feldern mitsamt der transparenten zweiten Glasur dauerhaft mit der keramischen Grundschrift zur endgültigen Keramik. Durch die zumindest auf die lumineszierende erste Glasur aufgetragene zweite transparente Glasur werden nach diesem Brand auch die Oberflächen über den leuchtigmenthaltigen ersten Glasuren glatt und glänzend und führen zum Beispiel zu einer leicht zu reinigenden Wand- oder Bodenfliese.

[0061] Die Fig. 2 bis 6 zeigen den Ablauf des erfinderschen Verfahrens nun anhand von Querschnitten durch ein erfindungsgemäßes Keramikprodukt.

[0062] Fig. 2 zeigt ein Arbeitsergebnis nach dem ersten Schritt A gemäß Fig. 1, bei dem eine Linie 1 auf eine keramische Grundschrift 5 eines Keramikprodukts aufgetragen wurde, wodurch beidseits der Linie 1 Felder 6 erzeugt werden. Das Material der Linie 1 enthält neben dem wasserabweisenden Material zum Beispiel Manganschwartz bzw. ein Farbpigment hauptsächlich bestehend aus MnO_2 , Fe_2O_3 oder einem Gemisch daraus, um optisch deutlich wahrnehmbare Konturen bzw. Abgrenzungen zwischen den Feldern 6 zu bilden. Anstelle des dunklen Farbpigments wie Manganschwartz kann auch helles Farbpigment im Linienmaterial verwendet werden, außerdem zum Beispiel Glimmer, Gold-, Silber- und andere Metallic-Pigmente. Das Material der Linie 1 kann neben dem wasserabweisenden Material auch Aufglasurfarbe enthalten. Es enthält außerdem regelmäßig Wasser zur besseren Verarbeitbarkeit und weitere Stoffe, wie z.B. Bindemittel, Flussmittel oder Fritte.

[0063] Durch den Materialauftrag hat die Linie 1 eine dreidimensionale, erhabene Form, welche aus der Oberfläche des Keramikprodukts reliefartig hervortritt und einer Schnur gleicht. Die Linie 1 kann dünner oder dicker aufgetragen werden, also sowohl in ihrer Breite b als auch in ihrer Höhe h variieren. Schon durch ihre gegenüber der Oberfläche der keramischen Grundschrift erhabene Struktur stellt sie eine mechanische Barriere zur Abgrenzung benachbarter Felder 6 dar. Da die Rezeptur für die Linie 1 Wachs, Fett oder Öl als wasserabweisendes Material enthält, wirkt sie zusätzlich als hydrophobe Sperre gegenüber hydrophilen Stoffen, beispielsweise den anschließend aufzubringenden hydrophilen Glasuren. Schließlich kann das Material der Linie 1 lumineszierend pigmentiert sein, um selbst einen nachleuchtenden optischen Effekt zu erzielen, wobei in diesem Fall bevorzugt auf stark lichtabsorbierende Pigmente in der Rezeptur der Linie 1 verzichtet wird.

[0064] Die Linie 1 sollte vorteilhafterweise entsprechend Schritt B (vgl. Fig. 1) auf der keramischen Grundschrift 5 antrocknen, wodurch sich ihre Hydrophobizität und damit ihre Trennwirkung noch weiter erhöht.

[0065] Im darauffolgenden Schritt C2 wurden eine erste, farbige oder farblose und jedenfalls nicht-lumineszierende Glasur 2a innerhalb des linken Feldes 6 und in Schritt C1 eine erste, farbige oder farblose und jedenfalls lumineszierende Glasur 2b innerhalb des rechten Feldes 6 in einer Schichtdicke c aufgebracht (Fig. 3). Obwohl die ersten Glasuren 2a, 2b eine Schichtdicke c aufweisen, die höher ist als die Höhe h der Linie 1, fließen sie aus oben genanntem Grund der Hydrophobie des Materials der Linie 1 und aufgrund der Grenzflächenspannung nicht in die Linie 1 hinein oder über die Linie 1 hinweg.

[0066] Da die erste Glasur 2b auch phosphoreszierendes Pigment enthält und dadurch regelmäßig zähflüssiger ist, außerdem die unglasierte keramische Grundschrift 5 auch stärker porös sein kann, kann es empfehlenswert sein, die Oberfläche der keramischen Grundschrift 5 vor dem dargestellten Verfahren an dem schrühgebrannten Keramikprodukt beispielsweise mit Glasurleim oder Stelmittel oder einer Kombination aus beidem vorzubehandeln, um gleichmäßiger mit den ersten Glasuren 2a, 2b malen zu können. Eine derartige Vorbehandlung kann auch nach dem Auftrag der Linie 1 und unmittelbar vor dem Aufbringen der ersten Glasuren 2a, 2b, i.e. vor Schritt C1, C2 erfolgen.

[0067] Fig. 3 zeigt, wie die Glasuren 2a und 2b durch die Linie 1 mechanisch und chemisch voneinander getrennt gehalten werden. Die Trennwirkung der Linie 1 beruht dabei nicht nur auf ihrer schnurartigen und erhabenen Form, sondern auch auf ihrer chemischen Eigenschaft, wasserabweisend zu sein, weshalb die wasserlöslichen ersten Glasuren 2a, 2b nicht über die durch die Linie 1 gezogene Grenze fließen. Die Grenzflächenspannung der Glasuren 2a, 2b führt auch dazu, dass sich die Schichten der Glasuren 2a, 2b an den Berührlinien mit der Linie 1 leicht abwärts wölben.

[0068] Entsprechend Schritt D (vgl. Fig. 1) können nun die ersten Glasuren 2a, 2b leicht antrocknen, um durch größere Festigkeit ihrer Oberfläche den Auftrag einer weiteren Glasur zu erleichtern.

[0069] Im nächsten Schritt E gemäß Fig. 1 wird die zweite, transparente Glasur 3 auf zumindest die erste Glasur 2b oder auch auf beide ersten Glasuren 2a, 2b aufgebracht. Wie Fig. 4 zeigt, fließt auch die zweite, ebenfalls hydrophile Glasur 3 nicht über die Linie 1 hinweg, auch wenn die Linie 1 weniger dick bzw. hoch als die Schichten der Glasuren 2a, 2b und 3 zusammen ist und somit in der Querschnittsansicht

tiefer liegt. Auch die Oberflächenspannung der zweiten Glasur 3 zeigt sich in einer Wölbung an ihrer Berührlinie zur Linie 1.

[0070] Anschließend werden die keramische Grundschicht 5, die Linie 1 und die Glasuren 2a, 2b, 3 gemäß Schritt F (vgl. **Fig. 1**) gemeinsam gebrannt. **Fig. 5** zeigt einen Querschnitt durch ein Keramikprodukt, das oberhalb von 1000°C, zum Beispiel bei 1040°C, gebrannt wurde. Zu sehen ist, neben den Glasuraufträgen 2a, 2b und 3, auch eine transparente Glasurschicht 4, die sich nach dem Brennen über die Linie 1 gelegt hat. Die transparente Glasurschicht 4 entsteht, wenn verdampfbare Bestandteile der Glasuren 2a, 2b, 3 beidseits der Linie 1 bei Brenntemperaturen oberhalb von 1000°C in die Gasphase gelangen und sich beim Abkühlen über die gesamte Oberfläche, eben auch über der Linie 1, abscheiden.

[0071] Beim Brennen über 1000°C entsteht ein Gleichgewicht zwischen den Glasuren 2a, 2b, 3 und den sich in der Gasphase befindlichen Glasurteilchen, wobei sich die Glasurteilchen durch den dynamischen Gasphasenprozess auch über der Linie 1 ausdehnen und dort ebenfalls abgeschieden werden. Da kein Pigment in die Gasphase gelangt, ist die Glasurschicht 4 transparent. Sie bewirkt, dass die Linie 1 trotz ihrer vormaligen Trennwirkung nach dem Brennen bedeckt und fest mit den benachbarten Glasuren 2a, 2b, 3 verbunden ist. Dadurch ist es zum Beispiel auch nicht nötig, dem Material der Linie 1 Hilfsstoffe wie Flussmittel, Fritte oder transparente Glasur als Bindemittel hinzuzufügen. Stattdessen kann es eine höhere Konzentration an Pigment, insbesondere auch an lumineszierendem Pigment aufweisen.

[0072] Dieser Gasphasenprozess findet bei Glasurprozessen über 1000°C statt. Er führt dazu, dass Fehlstellen, wie sie beim Auftragen der Glasur oder bei Brennprozessen unter 1000°C auftreten können, z. B. Nadelstiche, sog. Pinholes, so weit verschlossen werden, dass wieder eine Barriere gegen typische Umwelteinflüsse beim Gebrauch gebildet wird. Dieser Effekt ist besonders bedeutsam z. B. für frostsichere Steinzeugfliesen und alle Anwendungen, für die die Dichtigkeit der Glasur wichtig ist.

[0073] Bei Brenntemperaturen unterhalb von 1000°C entsteht keine transparente Glasurschicht 4. Die Linie 1 ist aber bei unveränderter Rezeptur ohne die schützende transparente Glasurschicht 4 darüber mit der keramischen Grundschicht 5 nicht so fest verbunden und abkratzenbar. Daher wird bei niedrigeren Brenntemperaturen Aufglasurfarbe als ein Bestandteil des Materials der Linie 1 verwendet. Aufglasurfarbe hat in der Regel einen Schmelzpunkt unterhalb von 1000°C und kann sich so unlösbar mit der keramischen Grundschicht 5 und den Glasuren

2a, 2b, 3 verbinden, ohne eine darüberliegende Glasurschicht zur Fixierung zu benötigen.

[0074] An der Bildung einer transparenten Glasurschicht 4 über der Linie 1 lässt sich folglich auch noch am erkalteten Keramikprodukt die Brenntemperatur erkennen. Hat sich über der Linie 1 keine transparente Glasurschicht 4 gebildet und ist die Linie 1 gegen mechanische Belastungen resistent, insbesondere nicht abkratzenbar, so enthielt das Material zur Herstellung der Linie 1 zusätzlich Glasurbestandteile bzw. es wurde Aufglasur dafür verwendet.

[0075] Wenn die Linie 1 lumineszierendes Pigment enthalten soll, kann anstelle von Aufglasurfarbe lediglich ein Flussmittel, z. B. der sog. Mischfluss zum Aufhellen von Aufglasurfarben, neben wasserabweisendem Material, z. B. Kaltwachs, verwendet werden.

[0076] Unabhängig von der Brenntemperatur bewirkt die zweite, transparente Glasur 3, dass die Oberfläche der Felder 6 des gebrannten Keramikprodukts glatt ist. Denn insbesondere lumineszierende, leuchtpigmenthaltige Glasuren, wie sie als erste Glasur 2b auf der keramischen Grundschicht 5 aufgetragen wurde(n), sind nach dem Brennen rau. Die Rauigkeit der Oberfläche der ersten Glasur 2b beeinträchtigt durch ihre Verschmutzungsanfälligkeit nicht nur die Ästhetik des Endprodukts. Die glatte Oberfläche, die mit dem erfindungsgemäßen zweischichtigen Glasurauftrag bei lumineszierender erster Glasur erzielt wird, führt zu einer Erhöhung der Leuchtkraft und einer leichteren Reinigung des Keramikprodukts. Dementsprechend kann bei für sich genommen ausreichend glatten, farbigen oder farblosen nicht-lumineszierenden Glasuren 2a auf die zweite transparente Glasur verzichtet werden.

[0077] Die durch die Linie 1 gebildeten Konturen der Bilder oder Motive können zudem insbesondere für Blinde tastbar sein, wenn die Linie 1 nach dem Brennen eine unterschiedliche Dicke bzw. Höhe h (vgl. **Fig. 2, 3**) im Vergleich zu den Glasuren 2a, 2b, 3 hat. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der vertikale Schrumpf der Linie 1 durch das Verdampfen der Wasseranteile ihrer Substanz erhöht ist. Der Höhenunterschied zwischen der Linie 1 und den Glasuren 2a, 2b, 3 kann also bewusst eingesetzt werden, um dem Keramikprodukt eine zusätzliche Funktion zu verleihen. Dazu gehört auch eine erhöhte Rutschfestigkeit, wenn das Keramikprodukt 6a als Bodenfliese beispielsweise in einem Schwimmbad eingesetzt wird.

[0078] **Fig. 6** verdeutlicht einen Effekt einiger Glasuren, der auch für gestalterische Zwecke eingesetzt werden kann: Manche Glasuren 2c, 2d, 3' zeigen das besondere Verhalten, dass sie während des Brennens von den Linien 1 bzw. vor dem sie bildenden

Material zurückweichen. Zusätzlich zum Abstoßen der hydrophilen Glasuren 2c, 2d, 3' und der hydrophoben Linien 1, das ein Vermischen verhindert, entsteht durch den zusätzlich entstehenden Abstand zwischen den Glasuren 2c, 2d, 3' und den Linien 1 ein schmaler Streifen 7. Er ist durch die transparente Glasur 4 hindurch sichtbar, und zwar in der Farbe der unglasierten keramischen Grundschicht 5.

[0079] Fig. 7 zeigt beispielhafte glasierte Keramikprodukte 7a und 7b. Das Keramikprodukt 7a ist eine Fliese. Das Keramikprodukt 7b stellt ein Medaillon dar. Die Keramikprodukte 7a, 7b haben Linien 1, die teilweise oder ganz lumineszierend pigmentiert und mit einer transparenten Glasurschicht 4 bedeckt sind, wie in den Fig. 5, 6 gezeigt. Durch die Linien 1 ist eine Anzahl Felder 6 definiert, die mit zumindest einer lumineszierenden Glasur 2b und einer transparenten Glasur 3 darüber oder einer nicht-lumineszierenden, farbigen oder farblosen Glasur 2a und optional einer transparenten Glasur 3 darüber ausgefüllt sind. Die entsprechend dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellten Keramikprodukte 7a, 7b haben eine glatte, glänzende und daher gut zu reinigende Oberfläche.

[0080] Durch geeignete Auswahl des Motivs und durch geschickten Einsatz der lumineszierenden Pigmente sowohl in einzelnen Feldern 6 als auch in den Linien 1 können mit demselben Keramikprodukt sogar unterschiedliche Bilder bei Tag und bei Nacht erzeugt werden. Wenn zum Beispiel nur einzelne Linien 1 nachleuchten, kann nachts eine Zahl, ein Symbol oder Ähnliches zu sehen sein, während das Produkt bei Tageslicht ein anderes Motiv zeigt, zum Beispiel eine Landschaft.

[0081] Das Medaillon 7b ist oval und kann zum Beispiel mit einem Halsband versehen als Kette getragen werden; ebenso kann es mit einem Magneten verbunden werden, um metallische Gegenstände, wie zum Beispiel eine Kühlschrankschranktür, abnehmbar zu verzieren.

[0082] Da es sich bei den vorhergehenden, detailliert beschriebenen Verfahren und Produkten um Ausführungsbeispiele handelt, können sie in üblicher Weise vom Fachmann in einem weiten Umfang modifiziert werden, ohne den Bereich der Erfindung zu verlassen. Insbesondere können zusätzliche Schritte während des Verfahrens ausgeführt werden. Ebenso kann das Keramikprodukt in einer anderen Umfangs- oder Raumform ausgebildet werden, wenn dies aus Platzgründen bzw. gestalterischen Gründen wünschenswert ist. Außerdem schließt die Verwendung der unbestimmten Artikel „ein“ bzw. „eine“ nicht aus, dass die betreffenden Merkmale auch mehrmals oder mehrfach vorhanden sein können.

Bezugszeichenliste:

1	Linie
2a	erste, nicht-lumineszierende Glasur
2b	erste, lumineszierende Glasur
3	zweite, transparente Glasur
4	transparente Glasurschicht
5	keramische Grundschicht
6	Felder
7	schmaler Streifen
7a	Keramikprodukt Fliese
7b	Keramikprodukt Medaillon
A	Auftragen von Linien
B	Trocknenlassen der Linien
C1	Aufbringen einer ersten, lumineszierenden Glasur
C2	Aufbringen einer ersten, nicht-lumineszierenden Glasur
D	Antrocknenlassen der ersten Glasur
E	Aufbringen einer zweiten, transparenten Glasur
F	Brennen des Keramikprodukts

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

-
https://www.researchgate.net/publication/344172770_The_Recent_Developments_in_Ceramic_Glazes [0004]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines glasierten Keramikprodukts (7a; 7b) umfassend eine lumineszierende Glasur (2b), das folgende Schritte umfasst:
 a) Auftragen von Linien (1) auf das Keramikprodukt (7a; 7b) zum Erzeugen von Feldern (6),
 b) Aufbringen einer ersten, lumineszierenden Glasur (2b) innerhalb zumindest eines der Felder (6),
 c) Aufbringen einer zweiten, transparenten Glasur (3) zumindest auf die erste lumineszierende Glasur (2b) und innerhalb zumindest eines Feldes (6),
 d) Brennen des Keramikprodukts (7a; 7b).

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Linien (1) in Schritt a) aufgebracht werden, die wasserabweisendes Material enthalten, vorzugsweise Kaltwachs oder Latex.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Linien (1) mit einem Gemisch aufgetragen werden, das Kaltwachs und Farbpigmente enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Brenntemperatur in Schritt d) bei oder über 1.000 °C liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Brenntemperatur in Schritt d) unter 1.000 °C liegt.

6. Verfahren nach einem der obigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Glasur (2a; 2b) in Schritt b) erst aufgetragen wird, wenn die Linien (1) zumindest oberflächlich angetrocknet sind und/oder dass die zweite Glasur (3) in Schritt c) erst aufgetragen wird, wenn die erste Glasur (2a; 2b) oberflächlich angetrocknet ist.

7. Verfahren nach einem der obigen Ansprüche, wobei für das Auftragen der Linien (1) in Schritt a) Material verwendet wird, dessen Pigmente teilweise oder vollständig lumineszierend sind.

8. Verfahren nach einem der obigen Ansprüche, wobei der lumineszierenden Glasur (2b) der Ansprüche 1 bis 6 oder dem Material für die Linien (1) gemäß Anspruch 7 das Leuchtpigment SrAl_2O_4 (Strontiumaluminat) zugesetzt wird.

9. Glasiertes Keramikprodukt (7a; 7b) umfassend eine lumineszierende Glasur (2b) bestehend aus einer keramischen Grundsicht (5) mit Linien (1) auf der keramischen Grundsicht (5), die einzelne Felder (6) begrenzen, die mit Glasuren (2a; 2b, 3) gefüllt sind, mit einer ersten Glasur (2a; 2b) (unmittelbar) auf der keramischen Grundsicht (5), und mit einer zweiten transparenten Glasur (3) zumindest auf einem Feld (6) der ersten lumineszierenden Glasur (2b), wobei zumindest eines der

Felder (6) und unter Ausschluss der Linien (1) mit einer lumineszierenden ersten Glasur gefüllt ist.

10. Glasiertes Keramikprodukt (7a; 7b) gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche zumindest der lumineszierend glasierten Felder glatt ist.

11. Glasiertes Keramikprodukt (7a; 67b) gemäß Anspruch 10, wobei die glatte Oberfläche durch die Linien (1) unterbrochen ist.

12. Glasiertes Keramikprodukt (7a; 7b) gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die zweite transparente Glasur (3) zumindest auf einem Feld (6) exakt die gleiche Fläche bedeckt wie die erste lumineszierende Glasur (2b).

13. Glasiertes Keramikprodukt (7a; 7b) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 mit nachleuchtenden Linien (1).

14. Glasiertes Keramikprodukt (7a; 7b) gemäß einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei die Linien (1) aus Aufglasur und wasserabweisendem Material hergestellt wurden.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

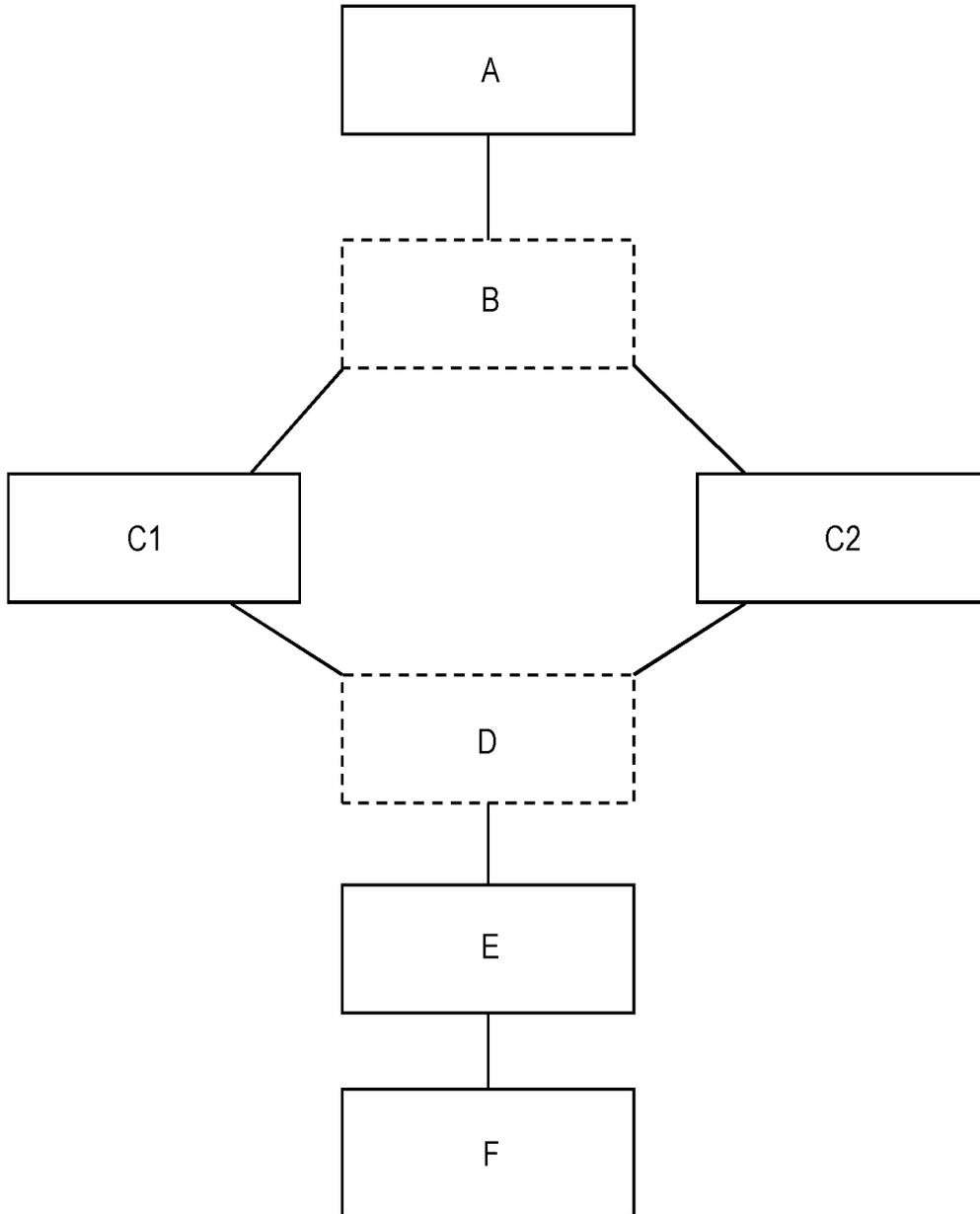


FIG 1

FIG 2

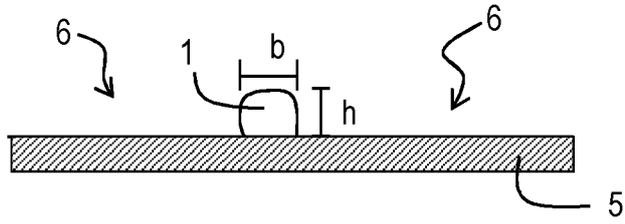


FIG 3

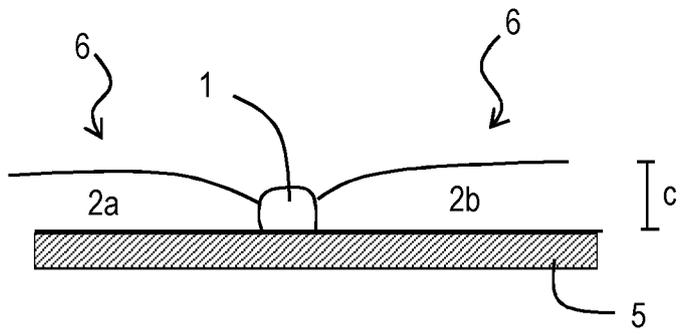


FIG 4

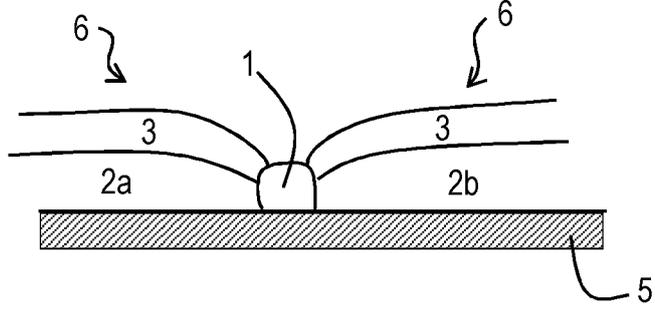
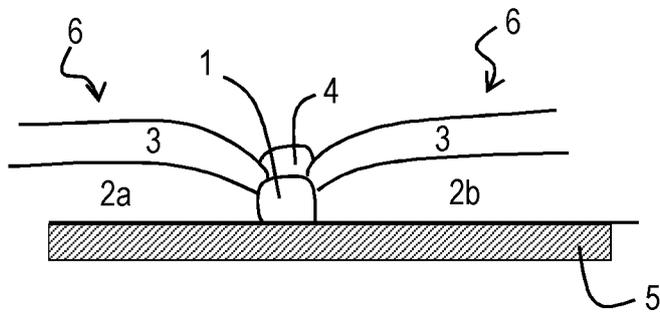


FIG 5



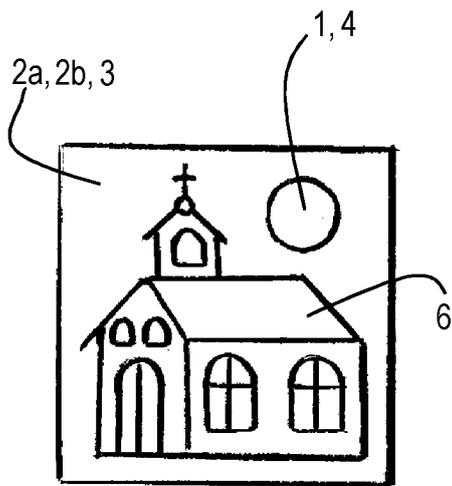
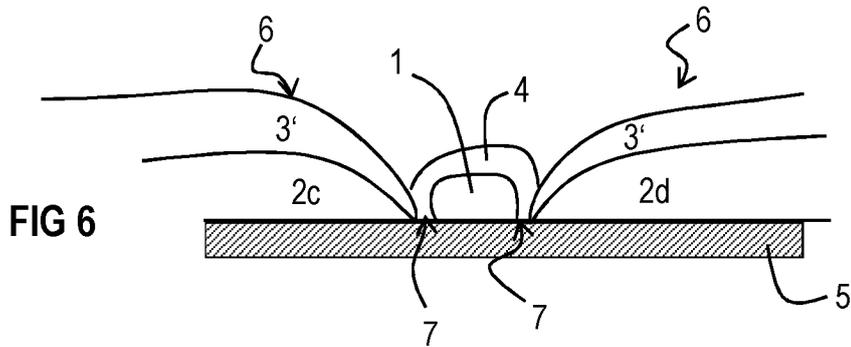


FIG 7A

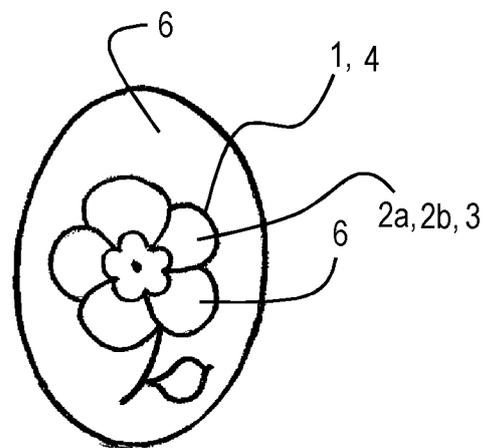


FIG 7B