
EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 2002

PRÜFUNGSAUFGABE B CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- * Anlage 1
Beschreibung der Anmeldung 2002/B(C)/d/1-11
- * Anlage 2
Bescheid 2002/B(C)/d/12-13
- * Anlage 3
Dokument D 1 (Stand der Technik) 2002/B(C)/d/14-15
- * Anlage 4
Dokument D 2 (Stand der Technik) 2002/B(C)/d/16-20
- * Anlage 5
Brief des Anmelders 2002/B(C)/d/21

Anlage 1 (Anmeldung)

BESCHREIBUNG DER ANMELDUNG

Unsere Erfindung betrifft Wandfliesen und insbesondere eine Glasur für solche Fliesen. Fliesenglasuren werden hergestellt, indem ein pulverisierter, vorgeschmolzener Vorläufer (Fritte) mit pulverisierten Mineralien und, falls erforderlich, einem Pigment vermischt wird. Dieses Gemisch wird auf die Fliesenoberfläche aufgebracht und gebrannt, damit die gewünschte Oberflächenbeschaffenheit erzielt wird. Wir haben eine neue Fritte für das Glasieren von Fliesen entwickelt, die sich insbesondere für Innenwandfliesen eignet. Mit unserer Fritte kann eine Innenwandfliese in einem einzigen Brennvorgang hergestellt werden. Mit den Fliesenglasuren lassen sich Fliesen herstellen, die sowohl attraktiv aussehen als auch hohe Verschleißfestigkeit und Säurebeständigkeit aufweisen.

Bisher war es eine übliche Praxis, Innenwandfliesen durch ein doppeltes Brennverfahren herzustellen. Dieses herkömmliche Verfahren umfaßt folgende Schritte: Formen eines Fliesenrohlings (d. h. einer ungebrannten Fliese), erstes Brennen (Biskuitbrand), Abkühlen, Glasieren und zweites Brennen (Glasurbrand).

Innenwandfliesen werden durch doppeltes Brennen hergestellt, weil sie eine dicke Glasur erfordern. Beim Brennen von Fliesenrohlingen werden durch die thermische Zersetzung von Karbonatmineralien und die Verbrennung organischer Substanzen Gase erzeugt. Das Vorhandensein einer geschmolzenen oder teilweise geschmolzenen dicken Glasurschicht verhindert den freien Durchgang dieser Gase, was zu Blasen in der Glasurschicht und einem nicht akzeptablen Aussehen der endgültigen Fliese führt.

Die Gaserzeugung ist abhängig von den Brennbedingungen. Wird der Fliesenrohling langsam erwärmt, so daß zwischen dem Fliesenrohling und der Ofenatmosphäre ein thermisches Gleichgewicht besteht, werden bei einer Ofentemperatur von 700 bis 800 °C keine Gase mehr erzeugt. In den typischen handelsüblichen Öfen (z. B. einem Rollenherdofen) steigt die Temperatur aber rasch an, und in diesem Fall weist der Fliesenrohling ein Temperaturgefälle auf. In einem Rollenherdofen werden Gase auch noch bei Ofentemperaturen erzeugt, die über dem anfänglichen Erweichungs- und Schmelzpunkt einer Standardglasur (ca. 1 000 °C) liegen. Das Vorhandensein einer dicken Glasur beim Brennen eines Fliesenrohlings führt daher zu Blasen in der endgültigen Glasur.

Diesen Nachteil weist das doppelte Brennverfahren nicht auf, da der Körper, auf den die Glasur aufgebracht wird, sich in einem Zustand befindet, in dem er keine Gase freisetzen kann. Daher ist selbst eine sehr dicke Glasurschicht frei von Blasen. Somit lassen sich Innenwandfliesen mit einer hochwertigen glatten, glasierten Oberfläche herstellen.

5 Natürlich entstehen aber durch das Erfordernis, die Fliesen doppelt zu brennen, erhebliche Kosten.

Die Fliesenglasuren müssen auch verschleißfest und säurebeständig sein, da sie sonst bei der haushaltsüblichen Reinigung rasch beschädigt werden.

10

Gemäß einem Aspekt dieser Erfindung enthält eine Fritte für eine Fliesenglasur die folgenden Komponenten:

	SiO ₂ :	55 bis 65 Gew.-%
	Al ₂ O ₃ :	10 bis 18 Gew.-%
15	CaO:	18 bis 25 Gew.-%
	Alkalimetalloxide:	0,5 bis 4 Gew.-%
	ZrO ₂ :	0 bis 10 Gew.-%
	B ₂ O ₃ :	0 bis 2 Gew.-%
	MgO, BaO, SrO und ZnO:	0 bis 10 Gew.-% insgesamt
20	Sonstige Oxide, Chloride oder Sulfate:	bis zu 3 Gew.-%.

Gemäß einem anderen Aspekt dieser Erfindung setzt sich eine Fliesenglasur aus 100 Gewichtsteilen der folgenden Komponenten a) bis i) und 0 bis 15 Gewichtsteilen Pigment zusammen.

25 a) 50 bis 90 Gewichtsteile einer Fritte der folgenden Zusammensetzung:

	SiO ₂	55 bis 65 Gew.-%
	Al ₂ O ₃	10 bis 18 Gew.-%
	CaO	18 bis 25 Gew.-%
	Alkalimetalloxide	0,5 bis 4 Gew.-%
30	ZrO ₂	0 bis 10 Gew.-%
	B ₂ O ₃	0 bis 2 Gew.-%
	MgO, BaO, SrO und ZnO:	0 bis 10 Gew.-% insgesamt
	Sonstige Oxide, Chloride oder Sulfate:	bis zu 3 Gew.-%

-
- | | |
|----------------------|--------------------------|
| b) Feldspat: | 8 bis 25 Gewichtsteile |
| c) Ton: | 0,5 bis 10 Gewichtsteile |
| d) Zirkoniumsilikat: | 0 bis 20 Gewichtsteile |
| e) Quarz: | 0 bis 10 Gewichtsteile |
| 5 f) Aluminiumoxid: | 0 bis 5 Gewichtsteile |
| g) Titanoxid: | 0 bis 10 Gewichtsteile |
| h) Bariumcarbonat: | 0 bis 10 Gewichtsteile |
| i) Zinkoxid: | 0 bis 5 Gewichtsteile |

10 Gemäß einem weiteren Aspekt dieser Erfindung umfaßt ein Verfahren zur Herstellung von Innenwandfliesen das Aufbringen einer Glasur, die aus 100 Gewichtsteilen der Komponenten a) bis i) und 0 bis 15 Gewichtsteilen Pigment besteht, auf einen Fliesenrohling, das Trocknen und das Brennen des glasierten Körpers.

15 Ausführungsformen dieser Erfindung werden nachstehend lediglich beispielhaft beschrieben:

Die erfindungsgemäße Fritte enthält weniger Alkalimetalloxide und B_2O_3 als Fritten, die zur Herstellung herkömmlicher glasierter Fliesen verwendet werden; deshalb nimmt ihre
20 Viskosität sehr langsam ab, wenn sie über ihren Erweichungspunkt hinaus erwärmt wird. Eine unter Verwendung dieser Fritte hergestellte Fliesenglasur zerfließt und bedeckt die gesamte Oberfläche der Fliese folglich erst dann, wenn sie weit über ihren Erweichungspunkt hinaus erwärmt wird. Somit können aus einem Fliesenrohling freigesetzte Gase eine
25 auf dieser Fritte basierende Glasur passieren, ohne daß Blasen in der endgültigen glasierten Fliese verbleiben.

Nachstehend folgt eine ausführliche Beschreibung jeder Komponente und bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Fritte.

Die erfindungsgemäße Fritte enthält als Hauptbestandteile SiO_2 und Al_2O_3 . Diese Komponenten sind in erster Linie für den hohen Erweichungspunkt der Fritte verantwortlich. Sie bilden ein Netz aus Aluminiumsilikatglas in der endgültigen Glasur. Die Fritte enthält Alkalimetalloxide (nachstehend mit R_2O abgekürzt) und CaO , die die Glasbildung fördern.

Erfindungsgemäß enthält die Fritte 55 bis 65 Gew.-% SiO_2 , 10 bis 18 Gew.-% Al_2O_3 , 18 bis 25 Gew.-% CaO und 0,5 bis 4 Gew.-% R_2O . Diese Bereiche gewährleisten, daß die Fritte Erweichungseigenschaften hat, die Blasen in der Glasur vermeiden, aber stellen gleichzeitig sicher, daß die Glasur vollständig schmilzt und die Fliese bedeckt. Ausgezeichnete Ergebnisse sind erzielt worden, wenn die Fritte 60 bis 64 Gew.-% SiO_2 , 12 bis 16 Gew.-% Al_2O_3 , 19 bis 23 Gew.-% CaO und 1 bis 3 Gew.-% R_2O enthält.

Die Fritte kann als eines der Alkalimetalloxide Li_2O enthalten. Die Anwesenheit von Li_2O gewährleistet, daß die Glasur eine sehr glatte Oberfläche aufweist. Der Gehalt an Li_2O sollte vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% betragen. Bei einem Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-% trägt es nicht zur Glattheit der glasierten Oberfläche bei, und bei einem Gehalt von mehr als 1,5 Gew.-% kann es zu Poren in der glasierten Oberfläche führen. Die erfindungsgemäße Fritte kann B_2O_3 , MgO , ZnO , SrO und BaO je nach Bedarf enthalten. Diese Oxide setzen allerdings den Erweichungspunkt der Fritte herab und führen bei zu hoher Konzentration zu Blasenbildung. Deshalb muß die Konzentration von B_2O_3 weniger als 2 Gew.-% betragen, insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Die Konzentration von MgO , BaO , SrO und ZnO beträgt jeweils vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-%. Die Gesamtmenge an MgO , BaO , SrO und ZnO muß 10 Gew.-% oder weniger betragen.

Die erfindungsgemäße Fritte kann 10 Gew.-% oder weniger ZrO_2 enthalten, um der Glasur Deckkraft zu verleihen (d. h. um zu gewährleisten, daß die Glasur opak ist und die Farbe und Rauheit der Fliese abdeckt).

Die erfindungsgemäße Fritte kann ferner andere Oxide (z. B. BaO), Chloride und Sulfate enthalten. Die Gesamtmenge an diesen Verbindungen muß weniger als 3 Gew.-% betragen und beträgt vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Fritte läßt sich herstellen, indem man übliche Frittenrohstoffe vermischt, schmilzt und anschließend das daraus resultierende Gemisch abkühlt und zermahlt. Das Herstellungsverfahren kann beispielsweise das Zermahlen der Rohstoffe und das Schmelzen des Pulvers bei 1 300 bis 1 500 °C für 1 bis 1,5 Stunden beinhalten,
5 gefolgt vom Abschrecken und Zermahlen, üblicherweise in einer Kugelmühle.

Die erfindungsgemäße Fliesenglasur besteht aus 100 Gewichtsteilen der vorstehend genannten Komponenten a) (Fritte) bis i) und 0 bis 15 Gewichtsteilen Pigment.

10 Feldspat (b) und Ton (c) erhöhen den Schmelzpunkt der Glasur. Damit die erfindungsgemäße Glasur einen geeigneten Schmelzpunkt hat, sollte der Gehalt an Feldspat 8 bis 25 Gewichtsteile, vorzugsweise 15 bis 21 Gewichtsteile, betragen, und der Gehalt an Ton (z. B. Kaolin) sollte 0,5 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 2 bis 4 Gewichtsteile, betragen. Zirkoniumsilikat (d) verleiht der Glasur Deckkraft. Der Gehalt an Zirkoniumsilikat sollte
15 0 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 15 Gewichtsteile, betragen.

Quarz (e), Aluminiumoxid (f), Titanoxid (g), Bariumcarbonat (h) und Zinkoxid (i) steuern den Schmelzpunkt der Glasur und den Glanz der glasierten Oberfläche. Ihr Gehalt sollte 0 bis 10 Gewichtsteile für Quarz, 0 bis 5 Gewichtsteile für Aluminiumoxid, 0 bis 10 Gewichtsteile für Titanoxid, 0 bis 10 Gewichtsteile für Bariumcarbonat und 0 bis 5
20 Gewichtsteile für Zinkoxid betragen.

Das Pigment wird erforderlichenfalls zugesetzt, um das Erscheinungsbild der glasierten Fliesenoberfläche zu verbessern. Zu diesem Zweck ist jedes für Fliesen verwendete Pigment akzeptabel. Die Pigmentmenge beträgt 0 bis 15 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge der Komponenten a) bis i).

25

Die erfindungsgemäße Fliesenglasur wird hergestellt, indem die Komponenten a) bis i) und das Pigment in Wasser oder Alkohol suspendiert werden. Bei diesem Schritt wird üblicherweise ein Suspendiermittel verwendet. Dies wird erreicht, indem man alle festen Komponenten, 30 bis 45 Gewichtsteile Wasser und 0,05 bis 0,50 Gewichtsteile
30 Suspendiermittel je 100 Gewichtsteile des Komponentengemischs einer Kugelmühle zuführt und das Gemisch vermahlt. Die daraus resultierende Fliesenglasursuspension ist die Fliesenglasurflüssigkeit.

Die Fliesenglasurflüssigkeit wird anschließend auf vorgeformte Fliesenrohlinge in der Menge aufgebracht, daß die Glasurdicke nach dem Trocknen 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise 0,3 bis 1 mm, beträgt. Die Aufbringung der Glasur kann auf beliebige Weise erfolgen. Sobald die Fliesenglasurflüssigkeit auf die Fliesenrohlinge aufgebracht ist, werden die
5 Rohlinge getrocknet und dann gebrannt. Das Brennen sollte vorzugsweise mit einem Rollenherdofen erfolgen. Fliesen mit optimaler Qualität erhält man, wenn die Brenntemperatur zwischen 1 170 und 1 220 °C beträgt. Die gebrannte Fliese wird dem Rollenherdofen entnommen und ist nach dem Verpacken versandfertig.

10 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen ausführlicher beschrieben; es wurden hierbei Experimente mit Fliesenrohlingen der Größe 10 x 10 x 0,5 cm durchgeführt, die hergestellt wurden aus einem in einer Kugelmühle vermahlenden Gemisch aus 45 Gewichtsteilen Agalmatolith, 40 Gewichtsteilen Ton, 10 Gewichtsteilen Kalkstein und 5 Gewichtsteilen Schamotte. Das Brennen erfolgte in
15 allen Beispielen in einem 25 Meter langen Rollenherdofen, durch den die Fliesen mit einer Geschwindigkeit von 1,0 Meter/min. geleitet wurden. Die Höchsttemperatur im Brennbereich wurde bei 1 190 °C gehalten.

Beispiel 1

20 Es wurde eine Fritte hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der Fritte geht aus Tabelle 1 hervor.

Siebzug Gewichtsteile dieser Fritte wurden mit 15 Gewichtsteilen Feldspat (b), 2 Gewichtsteilen Ton (c) und 13 Gewichtsteilen Zirkoniumsilikat (d) vermischt; ein Pigment
25 wurde nicht verwendet. Das daraus resultierende Gemisch wurde zusammen mit 33 Gewichtsteilen Wasser und 0,20 Gewichtsteilen Suspensionsmittel in einer Kugelmühle vermahlen. Dadurch wurde eine Glasurflüssigkeit erhalten. Diese Glasurflüssigkeit wurde auf die vorstehend erwähnten Fliesenrohlinge in einer Menge aufgebracht, so daß die Glasurdicke nach dem Trocknen 0,6 mm betrug. Nach dem Trocknen wurden die
30 glasierten Körper gebrannt.

Dadurch wurden hochwertige Innenwandfliesen mit einer glatten, dicken, glänzenden und blasenfreien Glasurschicht erhalten. Die Fliesenglasur war auch verschleißfest und säurebeständig.

Beispiele 2 bis 8

5 Es wurden Fritten mit den in Tabelle 1 genannten Zusammensetzungen auf dieselbe Art wie in Beispiel 1 hergestellt, abgesehen davon, daß das Verhältnis der Rohstoffe geändert wurde und zusätzliche Rohstoffe (Boroxid, Magnesiumoxid und Zinkoxid) verwendet wurden. Aus der Fritte wurde eine Glasurflüssigkeit hergestellt, und die Glasurflüssigkeit wurde auf die Rohlinge aufgebracht, gefolgt von Trocknen und Brennen, und zwar auf dieselbe Art wie in Beispiel 1.

10 Die erhaltenen Innenwandfliesen hatten dasselbe ausgezeichnete Oberflächenerscheinungsbild und dieselben ausgezeichneten Eigenschaften wie die in Beispiel 1 hergestellten Fliesen.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

15

Es wurde das Verfahren wie in Beispiel 1 wiederholt, abgesehen davon, daß die Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 geändert wurde. Alle so hergestellten Fliesen wiesen Blasen in der Glasurschicht auf.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Fritten (alle Zahlen sind Gewichtsteile der Fritte):

Beispiel	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Alkali- metall- oxide R ₂ O	ZrO ₂	B ₂ O ₃	Summe aus MgO, SrO, ZnO und BaO	Blasen- bildung
1	61,4	15,1	23,0	0,5	-	-	-	Nein
2	61,4	14,0	22,6	1,0	-	-	1,0	Nein
3	63,4	12,0	19,6	2,0	-	1,0	2,0	Nein
4	57,5	12,2	19,6	1,7	8,5	-	-	Nein
5	60,0	16,0	18,5	2,0	-	1,5	1,0	Nein
6	58,0	14,0	24,0	3,0	-	-	1,0	Nein
7	61,0	14,0	20,0	3,0	-	-	2,0	Nein
8	59,8	12,6	21,6	2,0	-	-	4,0	Nein
Vergl. 1	60,0	12,0	20,0	7,0	-	1,0	-	Ja
Vergl. 2	53,0	19,0	18,0	3,0	-	2,0	3,0	Ja
Vergl. 3	68,0	6,0	23,0	2,0	-	1,0	-	Ja

Beispiele 9 bis 14 und Vergleichsbeispiele 4 bis 6

- Die Glasuren wurden auf dieselbe Art wie in Beispiel 1 hergestellt. Die Fritte in Beispiel 2 wurde mit Feldspat, Ton, Pigment und den übrigen Komponenten gemäß Tabelle 2
- 5 kombiniert. Es wurden 5 Teile Pigment je 100 Teile Fliesenglasur verwendet. Bei dem Pigment handelte es sich um ein handelsübliches Gemisch auf der Grundlage von Mangan und Kobalt, mit dem man Fliesen mit einer weinroten Glasur erhält. Die Glasuren wurden auf Fliesenrohlinge aufgebracht, gefolgt von Trocknen und Brennen.
- 10 In den Beispielen 9 bis 14 wurden hochwertige Innenwandfliesen mit einer glatten, dicken, glänzenden und blasenfreien Glasurschicht sowie einer guten Verschleißfestigkeit und Säurebeständigkeit erhalten. Im Gegensatz dazu bildeten sich in den Vergleichsbeispielen 4 bis 6 während des Brennens Blasen in der Glasur.

Tabelle 2 Zusammensetzung der Fliesenglasur (alle Zahlen sind Gewichtsteile der Glasur):

Beispiel	Fritte	Feldspat	Ton	Zirkonium-silikat	Quarz	Aluminium- oder Titanoxid	Barium-carbonat	Zink-oxid
9	68	17	2	13	-	-	-	-
10	60	21	2	13	-	-	-	4
11	55	20	2	13	10	3 (Aluminium-oxid)	-	-
12	80	15	5	-	-	-	-	-
13	60	20	2	10	-	8 (Titanoxid)	-	-
14	55	20	2	10	4	2 (Aluminium-oxid)	7	-
Vergl. 4	95	3	2	-	-	-	-	-
Vergl. 5	70	-	5	10	15	-	-	-
Vergl. 6	70	-	5	-	-	15	-	5

Patentansprüche

1. Fritte für eine Fliesenglasur, bestehend aus:

SiO ₂ :	55 bis 65 Gew.-%
Al ₂ O ₃ :	10 bis 18 Gew.-%
CaO:	18 bis 25 Gew.-%
Alkalimetalloxide:	0,5 bis 4 Gew.-%
ZrO ₂ :	0 bis 10 Gew.-%
B ₂ O ₃ :	0 bis 2 Gew.-%
MgO, BaO, SrO und ZnO:	0 bis 10 Gew.-% insgesamt,
sonstige Oxide, Chloride oder Sulfate:	bis zu 3 Gew.-%.

2. Fliesenglasur, bestehend aus 100 Gewichtsteilen der folgenden Komponenten a) bis i) und 0 bis 15 Gewichtsteilen Pigment.

a) Fritte nach Anspruch 1:	50 bis 90 Gewichtsteile
b) Feldspat:	8 bis 25 Gewichtsteile
c) Ton:	0,5 bis 10 Gewichtsteile
d) Zirkoniumsilikat:	0 bis 20 Gewichtsteile
e) Quarz:	0 bis 10 Gewichtsteile
f) Aluminiumoxid:	0 bis 5 Gewichtsteile
g) Titanoxid:	0 bis 10 Gewichtsteile
h) Bariumcarbonat:	0 bis 10 Gewichtsteile
i) Zinkoxid:	0 bis 5 Gewichtsteile

3. Verfahren zur Herstellung von Wandfliesen umfassend das Aufbringen einer Glasur mit der Zusammensetzung nach Anspruch 2 auf einen Fliesenrohling, das Trocknen und das Brennen des glasierten Körpers.

Anlage 2 (BESCHEID)

1. Die Druckschrift 1, die Stand der Technik im Sinne des Artikels 54 (3) und (4) EPÜ für alle Vertragsstaaten darstellt, offenbart eine Fritte, die für Anspruch 1 neuheitsschädlich ist (siehe Absatz 4 und Anspruch 1).
 - 1.1 Die Druckschrift 2 offenbart Fritten, Fliesenglasuren und Verfahren, die für den Gegenstand der Ansprüche 1 bis 3 neuheitsschädlich sind (Artikel 52 (1), 54 (1) und 54 (2) EPÜ) (siehe Anspruch 1, Beispiel).
2. Möchte der Anmelder die Anmeldung aufrechterhalten, so sollten neue Ansprüche eingereicht werden, die den vorstehend genannten Einwänden Rechnung tragen. Es sollte hierbei gewährleistet werden, daß die neuen Ansprüche den Erfordernissen des EPÜ in bezug auf Neuheit, erfinderische Tätigkeit, Klarheit und gegebenenfalls Einheitlichkeit (Artikel 54, 56, 84 und 82 EPÜ) genügen. Der Anmelder sollte auch sicherstellen, daß durch etwaige Änderungen keine Gegenstände aufgenommen werden, die über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Artikel 123 (2) EPÜ).
3. In der Erwiderung sollten der Unterschied zwischen den neuen Ansprüchen und dem Stand der Technik sowie seine Bedeutung genannt werden. Darüber hinaus sollte die Erfindung so dargestellt werden, daß die technische Aufgabe, die in Anbetracht des Stands der Technik gelöst wird, die vorgeschlagene Lösung dieser Aufgabe sowie die Auffassung des Anmelders in bezug auf erfinderische Tätigkeit (Regel 27 (1) c) EPÜ und Richtlinien C-IV, 9.5) klar verstanden werden können.
4. In einem unabhängigen Anspruch sind alle technischen Merkmale aufzuführen, die zur Angabe der Erfindung notwendig sind (Richtlinien C-III, 4.4). Somit muß jeder unabhängige Anspruch alle technischen Merkmale enthalten, die für die Lösung der Aufgabe wesentlich sind, auf der die Erfindung beruht.

-
5. Damit leichter geprüft werden kann, ob die neuen Ansprüche Gegenstände enthalten, die über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen, wird der Anmelder gebeten, genau anzugeben, wo in den Anmeldeunterlagen etwaige vorgeschlagene Änderungen ihre Stütze finden (Artikel 123 (2) EPÜ, Richtlinien E-II, 1 und C-VI, 5.4).

 6. Es wird vorgeschlagen, die Anpassung der Beschreibung an etwaige neue Ansprüche zurückzustellen, bis die Prüfungsabteilung erklärt, daß ein Anspruchssatz gewährbar ist.

**Anlage 3 (DOKUMENT 1, Stand der Technik im Sinne des Artikels 54 (3) und (4)
EPÜ für alle Vertragsstaaten)**

Diese Erfindung betrifft eine glasierte Keramik aus Aluminiumoxid und eine für die Herstellung der Glasur geeignete Fritte.

Keramik wird zunehmend in elektronischen Anwendungen eingesetzt. Kürzlich ist festgestellt worden, daß Aluminiumoxidkeramik aufgrund ihrer thermischen Eigenschaften für Thermoköpfe für Drucker oder Faxempfänger ideal geeignet ist. Thermoköpfe müssen aber eine sehr glatte Oberfläche aufweisen, und es ist wirtschaftlich nicht machbar, Aluminiumoxidkeramik so zu polieren, daß der jetzt erforderliche Glattheitsgrad erreicht wird.

10

Die Aufgabe dieser Erfindung besteht daher darin, eine Aluminiumoxidkeramik mit einer sehr glatten Oberfläche in einem wirtschaftlichen Verfahren herzustellen. Die vorgeschlagene Lösung dieser Aufgabe besteht darin, eine Oberfläche der Aluminiumoxidkeramik mit der nachstehend definierten Frittenzusammensetzung zu glasieren. Es ist überraschenderweise festgestellt worden, daß sich bei Verwendung dieser Fritte eine glasierte Oberfläche herstellen läßt, die die erforderliche Glattheit aufweist, ohne daß sich die thermischen Eigenschaften der Aluminiumoxidkeramik verschlechtern.

15

Die verwendete Fritte hat die folgende Zusammensetzung:

20

SiO ₂ :	von 63 bis 65 Gew.-%
Al ₂ O ₃ :	von 12 bis 14 Gew.-%
ZrO ₂ :	von 1 bis 5 Gew.-%
CaO:	von 15 bis 20 Gew.-%
Alkalimetalloxide:	0,5 bis 4 Gew.-%
ZnO:	bis zu 5 Gew.-%
B ₂ O ₃ :	bis zu 5 Gew.-%

25

Zusätzliche Oxide können bis zu 5 Gew.-% vorhanden sein.

Beispiel

100 Gewichtsteile einer granulierten Fritte mit der folgenden Zusammensetzung:

5 SiO₂: 64 Gew.-%; Al₂O₃: 12 Gew.-%; ZrO₂: 2 Gew.-%; CaO: 19,5 Gew.-%; Li₂O: 1 Gew.-%
und B₂O₃: 1,5 Gew.-% wurden einer Kugelmühle zugeführt. 33 Gewichtsteile Wasser und
1,5 Gewichtsteile Ethylcellulose wurden zugesetzt, und das Gemisch wurde gemahlen, bis
es eine fließfähige Paste bildete.

Die Glasfrittenpaste wurde durch Siebdruck auf die Oberfläche einer vorgebrannten
Aluminiumoxidkeramik aufgebracht, so daß eine gleichförmige Überzugsschicht erzielt
10 wurde. Die Pastenschicht wurde bei 120 °C getrocknet und dann bei 1 400 °C gebrannt,
um zu gewährleisten, daß die Glasur schmilzt und die Oberfläche des Aluminiumoxids
bedeckt. Die so erhaltene Aluminiumoxidplatte war mit einer sehr gleichförmigen
Glasurschicht mit einer Stärke von 0,1 mm bedeckt.

Die thermischen Eigenschaften der glasierten Aluminiumoxidkeramik und die Glattheit der
15 glasierten Oberfläche wurden geprüft. Die thermischen Eigenschaften und die Glattheit
wurden für ausgezeichnet befunden, und somit war das Produkt für die Verwendung als
Thermokopf für einen Faxempfänger oder Drucker ideal geeignet.

Patentansprüche

1. Fritte mit der folgenden Zusammensetzung:

SiO ₂ :	von 63 bis 65 Gew.-%
Al ₂ O ₃ :	von 12 bis 14 Gew.-%
ZrO ₂ :	von 1 bis 5 Gew.-%
CaO:	vom 15 bis 20 Gew.-%
Alkalimetalloxide:	0,5 bis 4 Gew.-%
ZnO:	bis zu 5 Gew.-%
B ₂ O ₃ :	bis zu 5 Gew.-%
Zusätzliche Oxide	bis zu 5 Gew.-%

2. Keramischer Körper aus Aluminiumoxid, dadurch gekennzeichnet, daß
zumindest eine Oberfläche des Körpers mit einer Fritte in der Zusammensetzung
nach Anspruch 1 glasiert ist.

3. Verwendung des keramischen Körpers aus Aluminiumoxid nach Anspruch 2 als
Thermokopf für einen Faxempfänger oder einen Drucker.

Anlage 4 (DOKUMENT 2, das den Stand der Technik veranschaulicht)

Unsere Erfindung betrifft eine Glasur für Innenwandfliesen. Fliesenglasuren werden hergestellt, indem ein pulverisierter, vorgeschmolzener Vorläufer (Fritte) mit pulverisierten Mineralien und, falls erforderlich, einem Pigment vermischt wird. Dieses Gemisch wird auf die Fliesenoberfläche aufgebracht und gebrannt, damit eine attraktive Fliese mit einer Oberfläche erzielt wird, die verschleißfest und gegen säurehaltige Haushaltsreiniger beständig ist. Wir haben eine Fliesenglasur entwickelt, die alle diese Anforderungen erfüllt. Die Fliesenglasur kann in einem einzigen Brennvorgang hergestellt werden.

10 Glasierte Fliesen, die in einem einzigen Brennvorgang hergestellt werden (d. h., das Brennen der Fliesenrohlinge erfolgt gleichzeitig mit dem Schmelzen der Glasur), weisen entweder oft eine unschöne Glasur auf, da Blasen vorhanden sind, oder sind nicht ausreichend verschleißfest und säurebeständig. Wir haben eine Fliesenglasur für einen einzigen Brennvorgang entwickelt, die sowohl attraktiv aussieht als auch hohe Verschleißfestigkeit und Säurebeständigkeit aufweist.

15 Die erfindungsgemäße Fliesenglasur hat folgende Zusammensetzung:

100 Gewichtsteile der folgenden Komponenten a) bis i) und 0 bis 15 Gewichtsteilen Pigment.

20 a) 50 bis 90 Gewichtsteile einer Fritte der folgenden Zusammensetzung:

SiO₂ 55 bis 65 Gew.-%

Al₂O₃ 10 bis 18 Gew.-%

CaO 18 bis 25 Gew.-%

Alkalimetalloxide 0,5 bis 4 Gew.-%

25 ZrO₂ 0 bis 10 Gew.-%

B₂O₃ 0 bis 2 Gew.-%

MgO, BaO, SrO und ZnO 0 bis 10 Gew.-% insgesamt

-
- b) Feldspat: 8 bis 25 Gewichtsteile
 - c) Ton: 0,5 bis 10 Gewichtsteile
 - d) Zirkoniumsilikat: 0 bis 20 Gewichtsteile
 - e) Quarz: 0 bis 10 Gewichtsteile
 - 5 f) Aluminiumoxid: 0 bis 5 Gewichtsteile
 - g) Titanoxid: 0 bis 10 Gewichtsteile
 - h) Bariumcarbonat: 0 bis 10 Gewichtsteile
 - i) Zinkoxid: 0 bis 5 Gewichtsteile

10 Die erfindungsgemäße Fliesenglasur weist die folgenden Merkmale auf. Sie besteht aus 100 Gewichtsteilen der Komponente a) (Fritte) und der Komponenten b) bis i), die vorstehend erwähnt sind, und 0 bis 15 Gewichtsteilen Pigment.

Erfindungsgemäß enthält die Fritte a) 55 bis 65 Gew.-% SiO_2 , 10 bis 18 Gew.-% Al_2O_3 ,
15 18 bis 25 Gew.-% CaO und 0,5 bis 4 Gew.-% R_2O (Alkalimetalloxide), fakultativ zusammen mit anderen Oxiden. Diese Bereiche gewährleisten, daß die Fritte Erweichungseigenschaften hat, die Blasen in der Glasur vermeiden, aber stellen gleichzeitig sicher, daß die Glasur vollständig schmilzt und die Fliese bedeckt.

20 Die Fritte kann als eines der Alkalimetalloxide Li_2O enthalten. Die Anwesenheit von Li_2O gewährleistet, daß die Glasur eine sehr glatte Oberfläche aufweist. Der Gehalt an Li_2O sollte vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% betragen. Bei einem Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-% trägt es nicht zur Glattheit der glasierten Oberfläche bei, und bei einem Gehalt von mehr als 1,5 Gew.-% kann es zu Poren in der glasierten Oberfläche führen. Die
25 erfindungsgemäße Fritte kann B_2O_3 , MgO , ZnO , SrO und BaO je nach Bedarf enthalten. Diese Oxide setzen allerdings den Erweichungspunkt der Fritte herab, und führen bei zu hoher Konzentration zur Blasenbildung. Deshalb muß die Konzentration von B_2O_3 weniger als 2 Gew.-% betragen, insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Die Konzentration von MgO , BaO , SrO und ZnO beträgt jeweils vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere
30 weniger als 3 Gew.-%. Die Gesamtmenge an MgO , BaO , SrO und ZnO muß 10 Gew.-% oder weniger betragen.

Die erfindungsgemäße Fritte kann 10 Gew.-% oder weniger ZrO_2 enthalten, um der Glasur Deckkraft zu verleihen.

Die Konzentration der Komponenten b) bis i) in den angegebenen Bereichen gewährleistet, daß die Glasur ausreichend verschleißfest und säurebeständig ist, und trägt auch zum attraktiven Aussehen der Glasur bei.

- 5 Die erfindungsgemäße Fliesenglasur wird hergestellt, indem die Komponenten a) bis i) und, falls erforderlich, das Pigment in Wasser oder Alkohol suspendiert werden. Bei diesem Schritt wird üblicherweise ein Suspendiermittel verwendet. Dies wird erreicht, indem man alle festen Komponenten, 30 bis 45 Gewichtsteile Wasser und 0,05 bis 0,50 Gewichtsteile Suspendiermittel je 100 Gewichtsteile des Komponentengemischs einer
- 10 Kugelmühle zuführt und das Gemisch vermahlt. Die daraus resultierende Fliesenglasursuspension ist die Fliesenglasurflüssigkeit.

Die Fliesenglasurflüssigkeit wird anschließend auf vorgeformte Fliesenrohlinge in der Menge aufgebracht, daß die Glasurdicke nach dem Trocknen 0,1 bis 2 mm, vorzugsweise

15 0,3 bis 1 mm, beträgt. Die Aufbringung der Glasur kann auf beliebige Weise erfolgen. Sobald die Fliesenglasurflüssigkeit auf die Fliesenrohlinge aufgebracht ist, werden die Rohlinge getrocknet und dann gebrannt. Das Brennen sollte vorzugsweise mit einem Rollenherdofen erfolgen. Die gebrannte Fliese wird dem Rollenherdofen entnommen und ist nach dem Verpacken versandfertig.

20 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen ausführlicher beschrieben; es wurden hierbei Experimente mit Fliesenrohlingen der Größe 10 x 10 x 0,5 cm durchgeführt, die hergestellt wurden aus einem in einer Kugelmühle vermahlenden Gemisch aus 45 Gewichtsteilen Agalmatolith, 40 Gewichtsteilen Ton,

25 10 Gewichtsteilen Kalkstein und 5 Gewichtsteilen Schamotte. Das Brennen erfolgte in allen Beispielen in einem 25 Meter langen Rollenherdofen, durch den die Fliesen mit einer Geschwindigkeit von 1,0 Meter/min. geleitet wurden. Die Temperatur im Brennbereich wurde bei 1 190 °C gehalten.

Beispiel

Siebzug Gewichtsteile einer Fritte mit der folgenden Zusammensetzung (57,5 Gew.-% SiO₂, 12,2 Gew.-% Al₂O₃, 19,6 Gew.-% CaO, 1,7 Gew.-% R₂O und 8,5 Gew.-% ZrO₂)

5 wurden mit 15 Gewichtsteilen Feldspat, 2 Gewichtsteilen Ton und 13 Gewichtsteilen Zirkoniumsilikat vermischt. Das so erhaltene Gemisch wurde zusammen mit 33 Gewichtsteilen Wasser und 0,20 Gewichtsteilen Suspendiermittel in einer Kugelmühle vermahlen. Dadurch wurde eine Glasurflüssigkeit erhalten.

10 Diese Glasurflüssigkeit wurde auf die vorstehend erwähnten Fliesenrohlinge in einer Menge aufgebracht, so daß die Glasurdicke nach dem Trocknen 0,6 mm betrug. Nach dem Trocknen wurden die glasierten Fliesen gebrannt.

Dadurch wurden hochwertige Innenwandfliesen mit einer glatten, dicken, glänzenden und blasenfreien Glasurschicht erhalten. Die Verschleißfestigkeit und die Säurebeständigkeit der Fliese wurden in Übereinstimmung mit der DIN-Norm xxxyyy gemessen; es wurde ein
15 Wert 5 oder höher (gut) ermittelt.

Patentanspruch

1. Fliesenglasur, bestehend aus 100 Gewichtsteilen der folgenden Komponenten a) bis i) und 0 bis 15 Gewichtsteilen Pigment.

a) 50 bis 90 Gewichtsteile einer Fritte der folgenden Zusammensetzung:

SiO₂ 55 bis 65 Gew.-%

Al₂O₃ 10 bis 18 Gew.-%

CaO 18 bis 25 Gew.-%

Alkalimetalloxide 0,5 bis 4 Gew.-%

ZrO₂ 0 bis 10 Gew.-%

B₂O₃ 0 bis 2 Gew.-%

MgO, BaO, SrO und ZnO: 0 bis 10 Gew.-% insgesamt

b) Feldspat: 8 bis 25 Gewichtsteile

c) Ton: 0,5 bis 10 Gewichtsteile

d) Zirkoniumsilikat: 0 bis 20 Gewichtsteile

e) Quarz: 0 bis 10 Gewichtsteile

f) Aluminiumoxid: 0 bis 5 Gewichtsteile

g) Titanoxid: 0 bis 10 Gewichtsteile

h) Bariumcarbonat: 0 bis 10 Gewichtsteile

i) Zinkoxid: 0 bis 5 Gewichtsteile

Anlage 5 (Schreiben des Anmelders)

Sehr geehrte Damen und Herren,

wir haben den Bescheid und die relevanteste Druckschrift 2 sorgfältig studiert und beschlossen, einige weitere Experimente durchzuführen, um die in der Druckschrift 2 dargestellte Fliesenglasur mit der in den Beispielen unserer Anmeldung hergestellten Glasur zu vergleichen. Die Fliesen nach unseren Beispielen 1 bis 3 und die nach dem
5 Beispiel in der Druckschrift 2 hergestellte Fliese wurden genau entsprechend den Angaben in unserer Anmeldung bzw. in der Druckschrift 2 hergestellt. Die Verschleißfestigkeit und die Säurebeständigkeit dieser Fliesen wurden in Übereinstimmung mit der DIN-Norm xxxyyy gemessen. Die Verschleißfestigkeit und die Säurebeständigkeit wurden in Übereinstimmung mit dieser Norm jeweils mit 1 bis 10 bewertet. Ein Wert 5
10 oder höher gilt als gut. Ein Wert 8 oder höher ist ausgezeichnet.

Beispiel	Brenntemperatur	Verschleißfestigkeit	Säurebeständigkeit	Blasen festgestellt
1	1 190 °C	8	8	Nein
2	1 190 °C	9	7	Nein
3	1 190 °C	7	9	Nein
Beispiel in Druckschrift 2	1 190 °C	5	6	Nein

15 Die vorstehenden ausgezeichneten Ergebnisse werden allerdings nur erzielt, wenn die Fliesen bei einer Temperatur zwischen 1 170 °C und 1 220 °C gebrannt werden.

Wir hoffen, daß diese Ergebnisse für die Abfassung einer Erwiderung auf den Bescheid von Nutzen sind.

20 Mit freundlichen Grüßen

25 T. Layer
BathFitz Inc.