

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13347

(P2010-13347A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

| (51) Int.Cl.                | F I        | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|------------|-------------|
| <b>C03C 17/34 (2006.01)</b> | C03C 17/34 | Z 4G059     |
| <b>C03C 17/25 (2006.01)</b> | C03C 17/25 | A           |
| <b>F24C 15/10 (2006.01)</b> | F24C 15/10 | B           |

審査請求 未請求 請求項の数 28 O L 外国語出願 (全 49 頁)

|              |                              |          |  |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2009-158333 (P2009-158333) | (71) 出願人 | 504299782<br>ショット アクチエンゲゼルシャフト<br>Schott AG<br>ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラーセ 10<br>Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany |
| (22) 出願日     | 平成21年7月3日(2009.7.3)          | (74) 代理人 | 100064447<br>弁理士 岡部 正夫   |
| (31) 優先権主張番号 | 10 2008 031 426.9            | (74) 代理人 | 100094112<br>弁理士 岡部 譲  |
| (32) 優先日     | 平成20年7月4日(2008.7.4)          | (74) 代理人 | 100096943<br>弁理士 臼井 伸一   |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ(DE)                      | (74) 代理人 | 100102808<br>弁理士 高梨 憲通   |

最終頁に続く

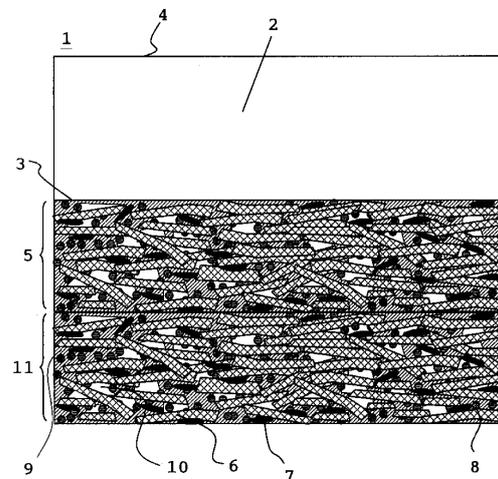
(54) 【発明の名称】 ガラス又はガラス-セラミック物品の装飾層用シール層

(57) 【要約】

【課題】本発明は、装飾層及びシール層を含むガラス又はガラス-セラミック物品を生成する方法に関する。

【解決手段】2つの層は、ゾル-ゲル・プロセスによって生成され、またさらに、少なくとも、フィラー及び無機顔料を含有し、装飾層及びシール層の染色が、同じか、そうでなければ異なることが可能である。装飾コーティングの良好な接着強度及び不透過性を達成するために、使用される無機顔料の量と種類に関するある組成規則を遵守しなければならない。また意外にも、本発明によるシール層については、装飾層と異なる。本発明は、さらに、本発明の方法に従って特に生成される、装飾コーティングを有するガラス又はガラス-セラミック物品に関し、前記物品は、ガラス-セラミック・レンジ台としての使用に特に適する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ガラス又はガラス - セラミック基材の少なくとも一方の面上に装飾層用シール層を生成する方法であって、第 1 ステップにおいて、前記装飾層は、ゾル - ゲル・プロセスによって生成され、前記層は、前記ガラス又はガラス - セラミック基材上に堆積され、ベーキングによって硬化され、第 2 ステップにおいて、前記装飾層は、ゾル - ゲル・プロセスによって同様に生成されるシール層で被覆され、無機装飾顔料及びフィラーがゾルと混合されており、前記無機装飾顔料は、10 : 1 ~ 1 : 1 重量%、好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 1 重量%、そして特に好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 5 : 1 重量%の範囲内の比で添加されるフレーク状顔料粒子及び無機固体潤滑剤粒子を含み、生成される混合物は、前記硬化した装飾層を有する前記ガラス - セラミック基材上に付与され、その後、高温で硬化させる方法。

10

## 【請求項 2】

最大断面の平均長が、前記シール層の乾燥層厚に対して、10 : 1 ~ 1 : 3、好ましくは 8 : 1 ~ 1 : 1、特に好ましくは 6 : 1 ~ 2 : 1 の範囲内の比である、フレーク状顔料が使用されることをさらに特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

アスペクト比が少なくとも 5 : 1 であり、また、最大断面が、2  $\mu\text{m}$  と 120  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10  $\mu\text{m}$  と 60  $\mu\text{m}$  との間にある、フレーク状顔料が使用されることをさらに特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

フレーク状顔料粒子として、マイカ・フレーク及び/又はボロシリケート・ベース・フレーク及び/又はガラス・フレーク、特に、コーティングされたマイカ・フレーク及び/又はコーティングされたボロシリケート・ベース・フレーク及び/又はコーティングされたガラス・フレークが前記ゾルに添加されて、前記シール層を形成することをさらに特徴とする請求項 1 乃至 3 の少なくとも 1 項に記載の方法。

20

## 【請求項 5】

無機固体潤滑剤として、グラファイト及び/又は窒化ホウ素及び/又は低い表面エネルギー、好ましくは、グラファイトの表面エネルギーより最大 20% 大きい表面エネルギーを有する無機非酸化物が、前記ゾルに添加されて、前記シール層を形成し、グラファイトが使用されるとき、前記添加されるグラファイトの 90% は、好ましくは、6 ~ 19  $\mu\text{m}$  より小さい粒子サイズを有し、窒化ホウ素が使用されるとき、窒化ホウ素は、好ましくは、1  $\mu\text{m}$  と 100  $\mu\text{m}$  との間にある粒子サイズを有することをさらに特徴とする請求項 1 乃至 4 の少なくとも 1 項に記載の方法。

30

## 【請求項 6】

前記装飾層についてと同じ重量比で且つ同じ組成であるフレーク状顔料粒子及び無機固体潤滑剤が、前記シール層を形成するのに使用される前記ゾルに添加されることをさらに特徴とする請求項 1 乃至 5 の少なくとも 1 項に記載の方法。

## 【請求項 7】

好ましくは異なる断面を有し、特に好ましくは、50 ~ 350 nm の断面を含む  $\text{TiO}_2$  顔料が、前記シール層を形成するのに使用される前記ゾルに添加されることをさらに特徴とする請求項 1 乃至 6 の少なくとも 1 項に記載の方法。

40

## 【請求項 8】

グラファイトは、無機固体潤滑剤として使用され、前記無機顔料の量は、前記シール層において生成されるグレイ色相が、CIELAB 色システムにおいて、値  $L = 85 \sim 30$ 、 $a = -8 \sim +8$ 、 $b = -8 \sim +8$  を含む範囲になるように測定されることをさらに特徴とする請求項 1 乃至 7 の少なくとも 1 項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記シール層のゾル - ゲル結合剤が、少なくともテトラエトキシシラン及びトリエトキシメチルシランを含有するゾルから生成されることをさらに特徴とする請求項 1 乃至 8 の少なくとも 1 項に記載の方法。

50

## 【請求項 10】

ペーストが、少なくとも、前記シール層、前記無機顔料及び前記フィラーのゾル-ゲルから生成され、前記ペーストは、スクリーン印刷又はセリグラフィによって、前記ベーキングインされた装飾層を有する前記ガラス又はガラス-セラミック基材上に付与されることをさらに特徴とする請求項 1 乃至 9 の少なくとも 1 項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記装飾層(5)は、横方向に構造化され、特に、前記表面の一部だけを覆って前記基材(2)上に付与され、前記シール層の前記ゾル-ゲル結合剤は、少なくとも前記装飾層によって被覆されない表面を被覆するように付与されることをさらに特徴とする請求項 1 乃至 10 の少なくとも 1 項に記載の方法。

10

## 【請求項 12】

前記ベーキングインされた装飾層上に付与される前記ペーストは、300 未満の温度で硬化されることをさらに特徴とする請求項 1 乃至 11 の少なくとも 1 項に記載の方法。

## 【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 の少なくとも 1 項に記載の方法によって、特に、生成され得るガラス又はガラス-セラミック物品(1)であって、少なくとも一方の面(3、4)上に、装飾層(5)を被覆するシール層(11)を備えるガラス又はガラス-セラミック基材(2)を備え、前記シール層(11)は、少なくとも 1 種の硬化したゾル-ゲル結合剤(9)、無機装飾顔料(6、7、12)及び必要である場合フィラー(8)を含有し、前記シール層(11)の前記硬化したゾル-ゲル結合剤(9)は、前記硬化したゾル-ゲル結合剤に結合し、且つ、水反発性で油反発性である有機成分を含有し、前記無機顔料は、10:1~1:1重量%、好ましくは5:1~1:1重量%、そして特に好ましくは3:1~1:5:1重量%の比でフレーク状顔料粒子及び無機固体潤滑剤粒子を含むガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

20

## 【請求項 14】

前記フレーク状顔料の最大断面平均長は、10:1~1:3、好ましくは8:1~1:1、特に好ましくは6:1~2:1の範囲内にある、前記シール層の前記乾燥層厚に対する比を有することをさらに特徴とする請求項 13 に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

## 【請求項 15】

前記シール層は、少なくとも5:1のアスペクト比を有するフレーク状顔料を含有し、前記フレーク状顔料の最大径は、5 μmと120 μmとの間、好ましくは、10 μmと60 μmとの間にあることをさらに特徴とする請求項 13 乃至 14 のいずれか 1 項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

30

## 【請求項 16】

前記シール層(11)の硬化したゾル-ゲル結合剤(9)は、フレーク状顔料粒子(6)として、マイカ・フレーク及び/又はボロシリケート・ベース・フレーク及び/又はガラス・フレーク、特に、コーティングされたマイカ・フレーク及び/又はコーティングされたボロシリケート・ベース・フレーク及び/又はコーティングされたガラス・フレーク及び/又は酸化コバルトコーティングされたフレーク状顔料及び/又は酸化鉄コーティングされたフレーク状顔料を含有することをさらに特徴とする請求項 13 乃至 15 のいずれか 1 項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

40

## 【請求項 17】

前記シール層(11)の前記硬化したゾル-ゲル結合剤(9)中の装飾顔料が、TiO<sub>2</sub>コーティングされたフレーク状顔料(6)を含むことをさらに特徴とする請求項 13 乃至 16 のいずれか 1 項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

## 【請求項 18】

前記シール層は、無機固体潤滑剤として、グラファイト及び/又は窒化ホウ素及び/又は低い表面エネルギー、好ましくは、グラファイトの表面エネルギーより最大20%大きい表面エネルギーを有する無機非酸化物を含有し、グラファイトが使用されるとき、前記

50

添加されるグラファイトの90%は、好ましくは、6~19 $\mu\text{m}$ より小さい粒子サイズを有することをさらに特徴とする請求項13乃至17のいずれか1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

【請求項19】

前記装飾層(5)は、横方向に構造化され、特に、前記表面の一部だけを覆って前記基材(2)上に付与され、少なくとも前記装飾層によって被覆されない表面は、前記シール層(11)によって被覆されることをさらに特徴とする請求項13乃至18のいずれか1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

【請求項20】

前記シール層の前記硬化したゾル-ゲル結合剤は、生成されるシール層(5)が、CIE L A B色システムにおいて、値 $L = 85 \sim 30$ 、 $a = -8 \sim +8$ 、 $b = -8 \sim +8$ を含む範囲にあるグレイ色相を有するような量で、無機固体潤滑剤(6、7)としてグラファイト(7)を含有することをさらに特徴とする請求項13乃至19のいずれか1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

10

【請求項21】

前記シール層(11)の前記硬化したゾル-ゲル結合剤(9)は、前記装飾層の前記硬化したゾル-ゲル結合剤と同じ重量比で且つ同じ組成で、フレーク状顔料(6)及び無機非酸化物(7)を含有することをさらに特徴とすることをさらに特徴とする請求項13乃至20の少なくとも1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

20

【請求項22】

前記シール層(11)及び前記装飾層(5)の前記硬化したゾル-ゲル結合剤(9)は、金属酸化物ネットワーク、特に、 $\text{SiO}_2$ 含有金属酸化物ネットワークを含有することをさらに特徴とする請求項13乃至21の少なくとも1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

【請求項23】

前記生成されるシール層(11)は、前記硬化したゾル-ゲル結合剤(9)の重量分率より大きい重量分率の顔料(6、7)及びフィラー(8)を含み、好ましくは、前記顔料(6、7)及びフィラー(8)の重量分率について、前記硬化したゾル-ゲル結合剤(9)は、前記生成されるシール層(11)の総量の最大40重量%、好ましくは最大30重量%の分率を有することをさらに特徴とすることをさらに特徴とする請求項13乃至22のいずれか1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

30

【請求項24】

前記装飾層(5)は、横方向に構造化され、特に、前記表面の一部だけを覆って前記基材(2)上に付与され、少なくとも前記装飾層によって被覆されない表面は、前記シール層(11)によって被覆されることをさらに特徴とする請求項13乃至23の少なくとも1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

【請求項25】

前記硬化したシール層(11)は、前記硬化した装飾層(5)と同じ組成を有し、前記シール層(11)の金属酸化物ネットワークが、前記装飾層(5)の金属酸化物ネットワークに比べて、有機残留物の数に関してより多くの有機残留物、好ましくは、少なくとも5%多い有機残留物を含有するという点が異なることをさらに特徴とする請求項13乃至24の少なくとも1項に記載のガラス又はガラス-セラミック物品(1)。

40

【請求項26】

請求項13乃至25の少なくとも1項に記載のガラス-セラミック物品(1)からなるガラス-セラミック・レンジ台。

【請求項27】

前記シール層(11)及び前記装飾層(5)が、ガラス-セラミック基材(2)の下面(3)上に配置されることをさらに特徴とする請求項26に記載のガラス-セラミック・レンジ台。

【請求項28】

50

前記シール層(11)が、レンジ台の少なくとも1つの加熱ゾーン(12)も被覆することをさらに特徴とする請求項26又は27に記載のガラス・セラミック・レンジ台。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強い熱負荷及び/又は化学的負荷及び/又は機械的負荷をかけられるガラス又はガラス・セラミック物品上の装飾層用シール層並びにこのシール層を生成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ガラス、特に、ガラス・セラミック物品は、たとえば、レンジ台のコンポーネントなどとして熱い環境で使用されることが多い。このことは、装飾層及びシール層を含む装飾コーティングに使用される材料の温度安定性に高い要求が課されることをもたらす。しかし同時に、システムにより生じる因子に加えて、たとえば、接着強度及び引っかけ傷に対する耐性並びに物品の使用中に生じる可能性がある流体及びガスの浸透に対する不透過性などの他の因子を考慮しなければならない。器具製造業者は、ボンディング剤/レンジ台システムの接着強度に関して特別な要求をし、その要求はまた、レンジ台の装飾層及びシール層を含む装飾下面コーティングによって達成されなければならない。特に、下面コーティングは、基材から剥離してはならない。

【0003】

レンジ台の搭載電子機器の器具コンポーネントは、ガラス・セラミックの下面を、すなわち、下面コーティング式レンジ台の場合、シール層を直接、こする又は引っかけ可能性がある。

【0004】

さらに、生成されるコーティングは、たとえば、食物内に存在するような液体及び油含有物質に対して不透過性でなければならない。しかし、ある種の物質はまた、システムにより生じる可能性があり、コーティングされたガラス又はガラス・セラミック物品に有害な影響を絶対に及ぼしてはならない。この場合、たとえば、ガス加熱式ガラス・セラミック・レンジ台が考えられ、そこでは、ガスが燃焼するときに水と共に形成される硫酸化物が酸に変換され、酸は、基材並びに装飾層及びシール層を侵す可能性がある。

【0005】

たとえば、シール層が有るまたシール層が無い、下面コーティングとして使用される、ガラス及びガラス・セラミック上の装飾コーティングが知られている。一般に、第1着色層は、その容積全体にわたって着色されていない透明なガラス/ガラス・セラミック物品上に直接附着させる。この第1層は、概して、一定の接着強度及び引っかけ傷に対する耐性を有する。しかし、特に、下面コーティング式レンジ台の分野における高い要求に関しては、液体又はガス媒体の浸透に対する不透過性は、一般に不十分である。この理由で、装飾コーティングが、さらにシール層を備える2層構造が選択されることが多い。

【0006】

機能的なガラス様の層、好ましくは、着色されるか又はコロイド的に着色される層を基材上で生成する方法が、EP 0729442から知られている。機能的なガラス様の層は、たとえば、加水分解性シラン、オルガノシラン及びガラス形成要素のオプシオンの成分並びに分子分散性又はナノスケール機能キャリアから、ゾル-ゲル・プロセスに基づいて加水分解及び縮合によって生成される。着色エレメントと呼ばれるのは、温度安定性染料及び顔料、金属又は非金属酸化物、着色金属イオン、金属コロイド又は金属化合物コロイド並びに金属イオンであり、これらは、還元状況下で金属コロイドを形成するように反応する。これらの成分の混合物から調製されるコートは、基材に塗布され、熱的に緻密化されて、ガラス様の層を形成する。それぞれ添加される機能キャリアの量は、たとえば、所望の色強度又は不透明度などの、生成されるコーティングの所望の機能特性によって左右される。この方法によって、高い熱的、機械的及び化学的安定性を有するひび割れの無

10

20

30

40

50

いコーティングが、金属表面、ガラス表面及びセラミック表面上に生成されることが可能になる。

【0007】

さらに詳しくは述べられていない以下の陳述、すなわち、「比較的高温における熱的緻密化の可能性は、金属表面、ガラス表面及びセラミック表面上への、高い熱的、機械的及び化学的安定性を有するひび割れの無いコーティングの生成を可能にする」(欄2、ライン25~29)を除いて、生成されるガラス様の層の接着強度、引っかき傷に対する耐性、特に、不透過性に関して特定の情報は全く提供されていない。たとえば、ガラス-セラミック・レンジ台用の下面コーティングとして使用されるとき、装飾層又はシール層の不透過性は、これらの物品の製造業者にとって重要な基準である。それは、使用中の不透過性の欠如が、ガラス又はガラス-セラミック基材への損傷に至る光学的変化をもたらす可能性があるからである。

10

【0008】

EP 1218202は、印刷用ペーストが、基材上に画像様に塗布され、(好ましくは、400 と800 との間での)熱処理によって緻密化される、インプリントド基材を生成する方法を記載している。この方法は、たとえば導電性トラックなどの導電性コンポーネントを基材にインプリントするために、導電性印刷用ペースト、特に、導電性スクリーン印刷用ペースト又はセリグラフィ・ペーストを生成するのに適する。印刷用ペーストは、ゾル-ゲル・プロセスによって得られるマトリクス形成ポリオルガノシラン・ベース縮合物並びに1種又は複数の着色、ルミネセント、導電性及び/又は触媒活性フィラーを含む。基材として、任意の熱安定性材料、好ましくは、セラミック、ガラス・セラミック又はガラスを使用することが可能である。

20

【0009】

熱安定性材料についての要求は、前記方法の過程における熱処理のためである。たとえばレンジ台の下面コーティングについて起こる可能性があるような、本発明の方法に従って生成される層が、連続する高温負荷中にどのように挙動するかについては全く述べられていない。

【0010】

着色、ルミネセント及び/又は触媒活性フィラーの量は、たとえば、所望の色強度などのコーティングの所望の機能特性によって左右される。接着強度、引っかき傷に対する耐性、そして特に、不透過性の基準が述べられていない。装飾層は、シール層を備えない。

30

【0011】

特許明細書DE 10355160は、透明で無着色のガラス/ガラス-セラミック板に関し、そのガラス/ガラス-セラミック板は、使用中に高い熱負荷にさらされ、且つ、その全表面又はその一部上に、着色顔料を供給された有機/無機ネットワーク構造の形態で、視覚的に不透明で、着色された、高温安定性のコーティングを有する。この場合、無機ネットワーク構造は、好ましくは、色顔料及びフィラー粒子が予め指定された量比で組込まれるゾル-ゲル層によって形成される。顔料/ゾル混合比は、通常、重量に関して1:1であり、十分に覆う顔料の場合、割合は、20重量%に減ってもよい。

【0012】

考えられる顔料として例示的な実施形態で述べられるのは、スピネル・ベース顔料、酸化物顔料及びジルコン・ベース顔料であるが、マイカ顔料もそうである。

40

【0013】

得られる混合物は、着色されたコーティングとして、ガラス/ガラス-セラミック板上に塗布され、着色された層とコーティングされた表面との間で融着反応を全くもたらさない熱条件、すなわち、比較的低い温度下でベーキングインされる。好ましくは、油不透過性及び水不透過性外側シール層は、さらに、生成される装飾層の表面に塗布される。本発明の方法に従って生成される層は、さらに、レンジ台の連続運転中に起こる温度(たとえば、10時間の間、700 )でも、基材上で層の十分な接着強度を有しなければならない。意外にも、特に、装飾層とシール層からなる2層構造の不透過性が、シール層の的確

50

な組成に著しく依存することがわかった。DE 10355160は、シール層の的確な組成と、装飾層とシール層を含む層パケットの「不透過性(impermeability)」との間の関係を考慮しない。油不透過性及び水不透過性シール層が塗布され得ることが基本的に説明されるだけである。

【0014】

説明した従来技術が示すように、広い色空間スペクトルは、ゾル-ゲルに基づく顔料層の生成において基本的に実現されてもよく、また、入手可能な高温安定性顔料によってだけ制限されるように見える。しかし、実際の実施態様では、層特性が、使用される染色に著しく依存することが多くの実験でわかった。それにより意外にも、ガラス-セラミック物品の定性的にハイグレードなコーティングが、特に、些細なことではないことが保証された。装飾層とシール層の両方の「最適な(optimal)」顔料組成からの逸脱は、特に、接着強度及び不透過性に関して、層特性の異常な劣化をもたらす。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】EP 0729442

【特許文献2】EP 1218202

【特許文献3】DE 10355160

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0016】

したがって、本発明は、ガラス又はガラス-セラミック基材上に装飾層用シール層を設けるという問題に基づいており、本発明は、一方で、装飾層と基材との間の接着強度に関して良好な特性を、他方で、装飾層とシール層との間で、流体及びガスの浸透に対する良好な不透過性を有する。

【課題を解決するための手段】

【0017】

この問題は、独立請求項の主題によって簡単な方法で解決される。

【0018】

具体的には、本発明は、ガラス又はガラス-セラミック基材の少なくとも一方の面上に装飾層用シール層を生成する方法を提供し、この方法では、第1ステップにおいて、装飾層は、ゾル-ゲル・プロセスによって生成され、層は、ガラス又はガラス-セラミック基材上に堆積されており、ベーキングインによって硬化され、第2ステップにおいて、装飾層は、ゾル-ゲル・プロセスによって同様に生成されるシール層で被覆され、無機装飾顔料及びフィラーはゾルと混合され、無機装飾顔料は、10:1~1:1重量%、好ましくは5:1~1:1重量%、そして特に好ましくは3:1~1.5:1重量%の範囲内の比で添加されるフレーク状顔料粒子及び無機固体潤滑剤粒子を含み、生成される混合物は、硬化した装飾層を有するガラス-セラミック基材上に塗布される。

30

【0019】

本発明はまた、先行する請求項の少なくとも1項に記載の方法によって、特に、生成され得るガラス又はガラス-セラミック物品(1)を提供し、ガラス又はガラス-セラミック物品(1)は、特に、少なくとも一方の面(3、4)上に、装飾層(5)を被覆するシール層(11)を備えるガラス又はガラス-セラミック基材(2)を備え、シール層(11)は、少なくとも1つの硬化したゾル-ゲル結合剤(9)、無機装飾顔料(6、7、12)及び必要である場合フィラー(8)を含有し、シール層(11)の硬化したゾル-ゲル結合剤(9)は、硬化したゾル-ゲル結合剤(9)に結合し、且つ、水反発性で油反発性である有機成分を含有し、無機顔料は、10:1~1:1重量%、好ましくは5:1~1:1重量%、特に好ましくは3:1~1.5:1重量%の比でフレーク状顔料粒子及び無機固体潤滑剤粒子を含む。

40

【0020】

50

有利な実施形態及びさらなる開発は、従属請求項に与えられる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】同じ組成を有する装飾層及びシール層を有する、本発明による装飾層及びシール層を有するガラス又はガラス-セラミック基材を貫通する略断面を示す。

【図2】図1に示す例の変形を貫通する略断面を示す。

【図3】本発明によるシール層及び装飾層を備えるガラス-セラミック・レンジ台の平面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明による、ガラス又はガラス-セラミック基材上の装飾層用シール層は、ゾル-ゲル・プロセスによって生成され、少なくともフィラー及び無機顔料がゾル-ゲルによって混合される。装飾層用のフィラー及び顔料を有するゾル-ゲル結合剤は、ガラス又はガラス-セラミック基材の少なくとも一方の面上に堆積され、乾燥され、その後、ベーキングインされる。第2ステップでは、シール層用のゾル-ゲル結合剤は、フィラー及び無機顔料と混合され、硬化した装飾層を有する基材上に塗布され、その後、高温で硬化される。この場合、生成されるシール層は、半透明か、部分的に透明か、又は不透明被覆である可能性がある。

【0023】

シール層に使用される無機装飾顔料は、10:1~1:1、好ましくは5:1~1:1、そして特に好ましくは3:1~1.5:1の範囲内の重量%の比(フレーク状顔料の重量%:固体潤滑粒子の重量%)で添加されるフレーク状顔料粒子及び無機の、好ましくは、非酸化物固体潤滑剤を含む。特に、上述した所与の重量%比での固体潤滑剤の使用は、油性及び水性流体に対するシール層の不透過性の点で非常に有利であることがわかった。意外にも、他の組成比は、シール層の不透過性の点だけからでなく、特に、述べられる種類のコーティングにおいて重要な因子を示す接着強度の点でも、著しく低い特性を有する。

【0024】

述べる方法に従って生成されるガラス又はガラス-セラミック物品は、このように、ガラス又はガラス-セラミック基材を備え、ガラス又はガラス-セラミック基材は、少なくとも一方の面上に装飾層を備え、そのとき、装飾層は、その全表面又はその一部をシール層で被覆される。装飾層とシール層は共に、本質的に金属酸化物ネットワークからなる硬化したゾル-ゲル・バインダを有する。この金属酸化物ネットワークは、好ましくは、SiO<sub>2</sub>ネットワーク、特に好ましくは、ガラス質金属酸化物ネットワークである。

【0025】

有利には、低温で硬化したシール層の場合特に、装飾層は、金属酸化物ネットワークに結合する有機残留物を含む。これらの有機残留物は、生成される層の水及び油反発特性のかなりの改善をもたらす。本発明の好ましい増強形態によれば、シール層は、有機残留物の数に関して装飾層に比べて少なくとも5%多い有機残留物を含む。

【0026】

染色の種類が、装飾層とシール層の両方に、特に、生成される装飾コーティングの接着強度及び不透過性に決定的な影響を及ぼすことが実験でわかった。本発明によれば、「良好な接着強度(good adhesive strength)」を有する層は、DIN 58196-6に基づく接着テープ試験において、層の離脱が全く起こらないことを意味することが理解される。この場合、異なるように前もって調整された(たとえば、ベーキング後の、蒸気負荷後の、急冷後などの)試料が使用された。或いは、DIN 58196-5に基づくクロックメータ試験が実行され、クロックメータ試験では、やはり、層の離脱が起こらないであろう。しかし、層の局所的な平滑化による、わずかの研磨作用が許容される。「良好な不透過性(good impermeability)」は、以下の試験に基づいて、作用物質に従って規定され、また、装飾層及びシール層を備え

10

20

30

40

50

る層パッケージに関連する。

【0027】

水性及び油性媒体並びに洗浄剤に対するコーティングの不透過性は、滴下試験によって規定される。試験される液体の液滴は、下面コーティングに当てられ、媒体に応じて異なる時間長の間、作用することが許される。水滴は30秒後に、油滴は24時間後に、洗浄剤又は洗剤滴は数分後にふき取られる。その後、ガラス/ガラス-セラミック物品は、基材を通して上から評価される。液滴又は液滴の影が見えてはならない。当てた媒体による層の浸透は許されない。水滴試験は、さらに、異なって事前調整をした状態、すなわち、アニーリング後、急冷後、蒸気負荷後など上述した状態で実行される。

【0028】

油性媒体に対する不透過性に関するさらなる試験では、作用時間を1分と5分との間に変えながら、コーティングの切断エッジを油中に置く。油は層パッケージ中に上向きに広がってはならない。

【0029】

接着剤に対する不透過性は、接着剤のビードをコーティング上に塗布し、そこで硬化させることによって判定される。必要である場合、こうして調製されたサンプルの異なるアニーリングが実行される。その後、ガラス/ガラス-セラミック物品は、基材を通して上から評価される。接着剤のビード又はその影が見えてはならない。接合材料に対する不透過性は、硬化ステップがなしであるが、同様に判定される。接合材料又は接合材料の脱ガスから生じる影が見えてはならない。

【0030】

意外にも、フレーク状顔料と無機固体潤滑剤のある重量比での組合せが、装飾層の特別に良好な接着強度をもたらすことがわかった。シール層の良好な不透過性は、装飾層とシール層との間の良好な接着強度と共に、まず第1に、シール層について装飾層と同じ染色を使用することによって達成され得る。

【0031】

さらにしかし、装飾層の染色に適さない組成でさえもが、意外にも、先に述べたシール層の特性に関して優れた結果を与えた。

【0032】

装飾層及びシール層を含む装飾コーティングは、ガラス又はガラス-セラミック基材の下面と上面の両方に塗布され得、任意選択で、基材の両面に塗布され得る。装飾層とシール層は共に、全表面に塗布され得る。

【0033】

有利にはしかし、たとえば、加熱板のレンジ台の機能表面が、非加熱エリアと光学的に区別され得るように、基材の異なるエリアは、異なる装飾層を備えてもよい。

【0034】

任意選択で、装飾層が無いレンジ台エリアを設けること、及び、これらのエリアを、たとえば、ディスプレイ又はセンサ・エリアのために使用することも可能である。

【0035】

本発明によるシール層は、不透明か、視覚的に濃度が濃いか、或いはそうでなければ部分的に透明か又は半透明であるように設計され得る。そのため、装飾層を備えていないエリアは、それでも、不透明でなくても、シールされ得る。

【0036】

さらに、たとえば、コストを節約するために、全表面のシールが必要とされない場合、シール層はまた、部分的エリアだけに塗布され得る。

【0037】

本発明による不透明シール層はまた、たとえば、最終顧客に見えると思われぬ下部構造を見えなくするのに適する。

【0038】

好ましい実施形態では、フレーク状顔料が使用され、その最大断面の平均長は、10：

10

20

30

40

50

1 ~ 1 : 3、好ましくは 8 : 1 ~ 1 : 1、特に好ましくは 6 : 1 ~ 2 : 1 の比にある。この有利な実施形態は、フレーク状顔料に、それ自体基材の表面に本質的に平行に配向するようにさせる。さらに、フレーク状顔料は、「互いにインターロックする (interlock with one another)」特性を有する。基材表面に対するフレークのほぼ平行な配向は、インターロックと一緒に、シール層の不透過性効果のかなりの向上をもたらす。しかし、層の染色はまた、なお他の顔料を含有し得る。好ましくはしかし、他の顔料の割合は、顔料の総重量 (mass) の 15 % を超えない。この場合、フレーク状顔料のアスペクト比が少なくとも 5 : 1 にあり、その最大断面長が、平均して、2  $\mu$ m と 120  $\mu$ m との間、好ましくは 10  $\mu$ m と 60  $\mu$ m との間にあるときが、特に有利である。この場合、先に示された無機フレーク状顔料の大きさは、有利には、シール層の不透過性効果をかなり促進するように選択される。

10

## 【0039】

好ましい実施形態では、フレーク状顔料は、マイカ・フレーク及び/又はボロシリケート・ベース・フレーク及び/又はガラス・フレーク、特に好ましくは、コーティングされたマイカ・フレーク及び/又は金属フレーク及び/又はガラス・フレークからなる。フレーク状顔料は、異なる審美的外観を達成するために、異なるコーティングを有してもよい。しかし、ブラッシングされたスチールの審美的外観がそれによって作られ得る  $TiO_2$  コーティングを除いて、たとえば、 $Fe_2O_3$  をコーティングされたフレークなどの異なるようにコーティングされたフレークは、総フレーク状顔料の 10 重量% 超を構成すべきでないことが示された。異なるようにコーティングされたフレークの高い割合は、特に、不透過性及び接着強度に関して劣化した層特性をもたらす可能性がある。

20

## 【0040】

実験において、フレーク状顔料と、無機固体潤滑剤と、任意選択での他のエフェクト顔料との間の述べた重量比が維持されなければ、特に油性流体に対して、生成される層のスタックの不透過性の劣化がまず第 1 にもたらされ、その後、装飾層と基材との間の不十分な接着強度がもたらされるため、この比を維持すべきであることが驚くべきことにわかった。他のエフェクト顔料の量が多くなると、特に装飾層とシール層の両方の不透過性及び接着強度を極度に弱める。主顔料の代わりに、又は、さらなるエフェクト顔料として着色層に組込まれる、述べたものと異なる吸収顔料の使用もまた、述べた特性に関して層性能の強い低下をもたらす。

30

## 【0041】

無機固体潤滑剤、好ましくは、非酸化物固体潤滑剤は、好ましくはグラファイトの表面エネルギー以下である、非常に低い表面エネルギーを有する顔料を指すことが、本発明の意味において理解される。好ましくは、その表面エネルギーがグラファイトの表面エネルギーより最大 20 % 大きい非酸化物が使用される。

## 【0042】

特に、たとえばグラファイト様構造などの層格子構造、すなわち、個々の層が低い結合力だけによって互いに下で結合している状態の、顔料の層様構造が有利であることがわかった。その顔料の層様構造は、こうした顔料が良好な潤滑挙動を示すという結果をもたらす。グラファイトに加えて、窒化ホウ素及び多くの硫化物、特に、二硫化モリブデンもまた、とりわけこれらの特性を示し、また、かわりに使用されてもよい。

40

## 【0043】

好ましい実施形態では、グラファイトは、無機固体潤滑剤として使用される。好ましくは、グラファイトの最大 90 % は、2 ~ 50 マイクロメートルの範囲の値より小さい、好ましくは、6 ~ 19  $\mu$ m の範囲の値より小さい粒径を有する (= D90)。粒径は、粒子の最大径を指すことが本発明の意味において理解される。

## 【0044】

グラファイトが無機固体潤滑剤として使用されるとき、グラファイト含有量を変えることによって、異なるグレイ色相が生成される可能性がある。本発明の方法に従って、無機非酸化物としてグラファイトを用いて生成されてもよい色相の関連範囲は、C I E L A B

50

色システムにおいて、以下の値、すなわち、

L : 85 ~ 30

a : -8 ~ +8

b : -8 ~ +8

によって与えられる。

【0045】

特に好ましい実施形態では、シール層は、装飾層と同じ組成を有する。有利には、フィラー及び顔料を有する単一ゾル-ゲル結合剤は、この実施形態のために生成され、その後、装飾層を生成すると共に、シール層を生成するために使用されてもよい。

【0046】

他の色の色相を生成するために、グラファイトは、別の固体潤滑剤によって少なくとも部分的に置換えられ得る。考えられるものは、とりわけ、 $MoS_2$ などの、層格子構造を有する窒化ホウ素又は硫化物である。窒化ホウ素が、固体潤滑剤として、グラファイトに加えて、又は、グラファイトの代わりに使用される場合、粒子サイズが、 $1\mu m$ と $100\mu m$ との間、好ましくは、 $3\mu m$ と $20\mu m$ の間にあるときが特に有利である。それは、ちょうどグラファイトの場合と同様に、添加される窒化ホウ素の粒子サイズが、完成したガラス又はガラス-セラミック物品のシール層の接着強度及び不透過性に大きな影響を及ぼすからである。この場合、大き過ぎる粒子は、不良の接着強度をもたらす。

【0047】

しかし、シール層の不透過性及び接着強度の点で良好な特性はまた、他の染色によって得られ得る。染色のグラファイトの割合は、たとえば、著しく低減され得るか、又はさらに、完全になしで済まされ得る。たとえば容量性接触スイッチに関する十分なスイッチング信頼性を達成するために、たとえば、コーティングのコンダクタンスができる限り低いときに、こうした染色は適切である。この場合、とりわけ、異なる無機の、好ましくは非酸化物の固体潤滑剤、又はさらに、たとえば窒化ホウ素などの種々の無機非酸化物固体潤滑剤の混合物を使用することも可能である。窒化ホウ素は、非常に低い電気コンダクタンスだけを有し、そのため、容量性接触スイッチに関連して使用される層用の顔料として特に適するという利点を有する。

【0048】

装飾層とシール層は共に、少なくとも1つのオルガノメタリック化合物、好ましくは、シリコン・アルコキシドからの加水分解とそれに続く縮合によって生成される硬化したゾル-ゲル・バインダに基づく。オルガノメタリック化合物の使用は、ゾル-ゲル結合剤が、硬化して、有機成分が結合する金属酸化物ネットワーク、好ましくは $SiO_2$ ネットワークを形成するという利点を有する。この場合、有機残留物又は成分は、たとえば、シール層の水及び油反発特性を、有利な方法で改善する。テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシランの同時使用の場合、特に良好な経験が得られた。

【0049】

述べた基本物質以外に、顔料、フィラー及び/又は溶剤及び/又は添加剤が、ゾル-ゲル結合剤に添加される。フィラーとして、球状粒子が添加されてもよい。小さな球状粒子を形成する発熱性ケイ酸及び/又はコロイド分散性 $SiO_2$ 粒子が、有利な方法でゾル-ゲル結合剤に添加されてもよい。フィラーとしての球状粒子は、フレーク状顔料が、基材の表面に対して主として平行に配向し、そのため、少し粗面化された又はブラッシングされた金属の外観を生じるという効果を有する。さらに、こうした装飾コーティングが、特に磨滅及び引っかき傷に対する耐性に関して著しく耐性があることがわかっている。

【0050】

フィラーの割合が、コーティング組成において、フレーク状顔料の重量の40重量%を超えないときに、特に良好な結果が得られる。好ましくは、使用されるものは、コロイド分散性 $SiO_2$ 粒子及び/又は発熱性ケイ酸からなるフィラーであり、その割合は、いずれの場合も、フレーク状顔料の量の最大20重量%を構成する。異なるサイズを有してもよい2種類のフィラーからなる混合物は、たとえば、装飾層及び/又は基材の強度などの

10

20

30

40

50

装飾層及び／又は基材の特性について特に有利であることがわかった。特に好ましい実施形態では、装飾層及び／又はシール層内の顔料及びフィラーの重量分率は、固化した又は硬化したゾル-ゲル結合剤の重量分率より大きい。好ましくは、生成される装飾層及び／又はシール層内のゾル-ゲル結合剤の割合は、最大40重量%、好ましくは最大30重量%である。これらの混合比は、装飾層及び／又はシール層の多孔度及び構造にポジティブな影響を及ぼす。層は、より伸縮性があり、そのため、基材と装飾層の異なる温度膨張係数、又は、装飾層とシール層の異なる熱膨張係数が釣り合い得ることがわかった。結果として、装飾層の離脱及び／又は装飾層又は基材内での強度を減少させるマイクロクラックの形成が防止される。

#### 【0051】

ゾルが、所与の顔料及びフィラーを含む場合、ゲル様のゾル-ゲル結合剤は、添加される、且つ／又は、反応において形成する、溶媒の少なくとも部分的気化によって生成される。特に、ゲル様のゾル-ゲル結合剤は、加水分解中に形成されるアルコール及び／又は溶剤として添加されるアルコールを含有してもよい。溶媒の気化は、少なくとも部分的に基材への塗布後に起こるべきである。

#### 【0052】

一般に、少なくとも、ゾル、顔料及びフィラーを含む混合物を、ペインティング、吹付け又はディッピングによって基材上に塗布することが可能である。本発明の特に好ましいさらなる開発では、混合物は、糊のような粘度を有するため、スクリーン印刷ペーストとして使用されてもよい。この場合、装飾層を、全表面か又は表面の一部に、或いは同様に、横方向に構造化した方法で塗布する可能性が存在する。表面の一部への又は横方向に構造化した方法での塗布は、異なる組成及び／又は審美的外観及び／又は色を有するいくつかの装飾層が組合されて、基材の異なるエリア上で異なる光学的印象を生成することができる、たとえば、ある調理表面をその周囲から光学的に少なくとも強調することができるという利点を有する。本発明の別の実施形態は、たとえば、装飾層を備えていないセンサ又はディスプレイ用の窓などのエリアを含む。

#### 【0053】

有利には、装飾層が基材に塗布されると、ゾル-ゲルの縮合反応が、好ましくは100~250における乾燥によって加速される。金属酸化物ネットワークを有するゲルが形成される。>350の温度におけるベーキング中に、水及び／又はアルコールは、ゲル様のゾル-ゲル結合剤からなくなり、そのとき、特にSiO<sub>2</sub>の固体金属酸化物フレームワーク又は有機修飾を施したSiO<sub>2</sub>フレームワークが形成される。特に好ましい実施形態では、方法「乾燥(drying)」及び「ベーキング(baking)」の2つのステップが、たとえば、ローラ・オープンの使用によって、単一プロセスに結合される。

#### 【0054】

本発明によれば、こうして生成される装飾層は、シール層で被覆されて、特に、液体及びガス状物質に対する不透過性に関して層特性を最適化する。好ましくは、塗布されるシール層は、<300の温度で乾燥されて、一方で、ゾル-ゲル・マトリクスの硬化を達成し、しかし他方で、同様にゾル-ゲル・マトリクスに結合する有機残留物を完全にはベーキングアウトしない。これらの有機残留物は、水及び油に反発するように作用するため、この層の良好なシール作用を提供する。

#### 【0055】

こうしたバリア又はシール層は、生成されるガラス又はガラス-セラミック物品が燃焼加熱されるときに特に有利である。たとえば、これは、ガス加熱式ガラス-セラミック・レンジ台の場合にそうである。ここで、燃焼中に、硫黄酸化物も形成される可能性があるという問題が生じる。硫黄酸化物は、燃焼中に同様に形成される水と反応して、酸を生じ、酸は、ガラス-セラミックを侵す可能性がある。本発明によるシール層は、この酸の攻撃に対して有利な方法で基材と装飾層の両方を保護する。

#### 【0056】

10

20

30

40

50

しかし、シールと連携した装飾層を用いると、本発明によって、光学的に満足のいく外観だけでなく、耐久性が向上した物品を作ることが可能である。

【0057】

有利には、シール層は、ゾル-ゲル・マトリクスと無機顔料の両方の点で、装飾層と同じ組成を有することができる。こうした実施形態は、シール層についてゾル-ゲルを生成するステップがなしで済まされ得るため、プロセスを簡略化することを可能にする。装飾層の場合と同じゾル-ゲルが使用され得る。これは、有利な方法で、時間及びコストの節約をもたらす。

【0058】

別の好ましい実施形態は、装飾層及びシール層が、異なる組成を有することを実現する。特に、シール層のグラファイト含有量又は潤滑剤含有量を、装飾層のグラファイト含有量又は潤滑剤含有量より多くなるように選択することが有利である可能性がある。

【0059】

少量のグラファイトを有するか又はグラファイトが無いシール層の導電率が低いか又は無いことによって、容量性タッチ又は接触スイッチの分野で、こうしたガラス又はガラス-セラミック物品を、たとえば、タッチスクリーンの表面として使用することが可能になる。

【0060】

本発明によるガラス-セラミック物品は、たとえば、ガラス-セラミック・レンジ台であってよい。スムーズで頑丈な表面を得るため、また、装飾コーティングを磨耗から保護するために、ガラス-セラミック・レンジ台の場合の装飾コーティングは、好ましくは、下面に設けられる。意外にも、装飾コーティングは、十分に熱伝導性があり且つ温度安定性があるため、レンジ台の加熱ゾーンを被覆することさえもできることがわかった。

【0061】

装飾層と比較して低温で本発明に従って生成され得る、硬化されたゾル-ゲル・ベースの染色されたシール層は、匹敵するよう染色されたゾル-ゲル・ベースの装飾層に関して、低い多孔度を特徴とする。装飾層とシール層は共に、一般に、マイクロポーラスであり、2ナノメートル未満、特に、1.5ナノメートル未満の吸収に基づくBJH法によって測定された平均孔径を有する。

【0062】

内部表面積が、窒素吸収による多点BET解析によって測定される場合、 $50\text{ m}^2/\text{グラム}$ 未満の値が、一般に、シール層について測定され得る。非常に良好なシール層の典型的な値は、 $10\sim 40\text{ m}^2/\text{グラム}$ にある。これと対照的に、匹敵する装飾層は、通常、 $200\sim 300\text{ m}^2/\text{グラム}$ の値を示す。

【0063】

BJH法を使用することによって測定される累積吸収孔容積は、通常、本発明によるシール層の場合、 $0.08\text{ 立方センチメートル/グラム}$ 未満になる。そのため、たとえば、非常に良好なシール特性を有するシール層に関して、 $0.048\text{ 立方センチメートル/グラム}$ の値が測定された。これと対照的に、匹敵する装飾層の累積吸収孔容積は、通常、 $0.1\text{ 立方センチメートル/グラム}$ より大きくなる。そのため、本発明によるシール層が有するような染色によって、十分な付着性がある装飾層に関して、 $0.18\text{ 立方センチメートル/グラム}$ の累積孔容積が測定された。

【0064】

以下において、本発明は、例示的な実施形態を基礎とし、また、図面を参照して、より詳細に説明されるであろう。同一要素及び類似の要素は同じ参照数字を与えられ、異なる例示的な実施形態の特徴は互いに組合されてもよい。

【0065】

図1には、本発明による装飾層及びシール層を有するガラス又はガラス-セラミック物品1を貫通する略断面図である。ガラス又はガラス-セラミック物品1は、この例では、下面3及び上面4を有するガラス又はガラス-セラミック基材2を備える。物品1は、特

10

20

30

40

50

に、ガラス・セラミック・レンジ台であり得る。面3又は4の一方には、本発明による顔料組成を有する装飾層5が付与される。物品1がガラス・セラミック・レンジ台である場合、装飾層5は、特に好ましくは、レンジ台の下面3に堆積されて、使用するために層の磨耗が生じることを防止する。本発明によるシール層11は、装飾層5と同じ組成を有する。

#### 【0066】

装飾層5を生成するために、装飾顔料6、7及びフィラー8が、ゾルと混合され、得られるゲル様のゾル・ゲル結合剤が、ベーキングインによってガラス又はガラス・セラミック基材2上で硬化される。プロセスにおいて、大きな内部表面積のマイクロポラスの複合構造を有する装飾層5が形成される。

10

#### 【0067】

本発明に従って使用される装飾顔料は、10:1(固体潤滑剤1の割合に対してフレーク状顔料粒子10の割合)~1:1の範囲の重量比で存在する、フレーク状顔料6及びグラファイト7を含む。フレーク状顔料として、好ましくは、マイカ・フレーク及び/又はボロシリケート・ベース・フレーク、特に好ましくは、コーティングされたマイカ・フレーク及び/又はボロシリケート・ベース・フレーク及び/又はガラス・フレーク、特に好ましくは、TiO<sub>2</sub>仕上げされたコーティングされたマイカ・フレーク及び/又はコーティングされたボロシリケート・ベース・フレーク及び/又はコーティングされたガラス・フレークが使用される。フレーク状顔料は、好ましくは、5µmと125µmとの間にある断面を有し、一方、グラファイトのD90値は、好ましくは、6~19µmの範囲にある。

20

#### 【0068】

特定の実施形態では、フレーク状顔料として合成マイカ顔料を使用することが可能である。さらなる好ましい実施形態では、フレーク状マイカ顔料は、酸化コバルト及び酸化鉄をコーティングされ得る。

#### 【0069】

装飾顔料6、7以外に、フィラー粒子8が、さらに層5内に存在する。フィラー粒子8及び装飾顔料粒子6、7は、硬化したゾル・ゲル結合剤9を通して結合して、固体層を形成する。そのとき、顔料粒子6、7及びフィラー粒子8の重量分率は、固化し硬化したゾル・ゲル結合剤9の重量分率より大きい。好ましくは、図1に示す装飾層5の場合、ゾル・ゲル結合剤9の割合は、層5の総量の最大40重量%である又はさらに最大30重量%に過ぎない。孔10は、高い固形物割合のため、又は、ゾル・ゲル結合剤9の低い割合のために存在したままになる。全体の多孔質層は、基材2と装飾層5の温度膨張係数の差が釣り合い得るように、比較的柔軟性がある。以下で述べる異なる顔料混合物が添加されるゲル様のゾル・ゲル結合剤は、以下の通りに調製され得る。すなわち、テトラエトキシシラン(TEOS)及びトリエトキシメチルシラン(TEMS)の混合物が調製され、溶媒としてアルコールを添加することが可能である。水性金属酸化物分散液、特に、コロイド分散性SiO<sub>2</sub>粒子の形態のSiO<sub>2</sub>分散液が、酸、好ましくは塩酸又は硫酸などの異なる鉱酸と混合される。2つの別々に調製された混合物は、均質性の改善のために攪拌され得る。その後、2つの混合物は、組合せられ混合される。

30

40

#### 【0070】

有利には、この混合物は、好ましくは一定の攪拌下で、たとえば、1時間の間エージングすることを許容される。この混合物の調製と平行して、顔料及び任意選択でさらなるフィラー、好ましくは、発熱性ケイ酸が、秤量され、エージング混合物に添加され、分散される。発熱性ケイ酸及び/又はコロイドSiO<sub>2</sub>分散液は、完成した装飾層5に球状フィラー粒子8を与える。ここで、それぞれの場合のフィラーの割合は、フレーク状顔料6、7の量の20重量%未満である。全体として、フィラー粒子8の重量分率は、この場合、好ましくは、顔料粒子6、7の重量分率の最大10重量%である。

#### 【0071】

計画されるタイプの基材上への塗布に応じて、異なる溶剤、レオロジー的添加剤及び他

50

の添加剤が、混合物に添加されてもよい。

【0072】

ゾルは、アルコールの気化を通して、また、加水分解したTEOS及びTEMSの重縮合を通して金属酸化物ゲルに変換される。このプロセスは、基材2上への混合物の塗布後に、塗布された層が固化してゲルを形成するように100と250との間の温度で乾燥させることによって加速される。たとえば、TEOS及び/又はTEMSが遊離体として使用される場合、SiO<sub>2</sub>ネットワーク、特に、同様に少なくとも部分的にメチル置換されたSiO<sub>2</sub>ネットワークが形成される。乾燥した層の好ましくは>350の温度におけるその後のベーキングインは、SiO<sub>2</sub>ネットワークを形成する反応を終了させ、生成される装飾層5の緻密化をもたらす。

10

【0073】

図1に示す例示的な実施形態では、フレーク状顔料粒子6は、主に基材の表面に平行に配向する。主に平行な配向は、顔料粒子6の表面法線の角度分布がランダムであるのではなく、むしろ、基材表面の表面法線方向に明らかな最大値を有することを意味すると、本発明によって理解される。顔料粒子のこの秩序付けは、球状幾何形状を有するフィラー8の使用によって特別に簡単な方法で達成される。フレーク状顔料粒子6の秩序付けは、金属効果が高められ、生成される装飾層5が、さらに、引っかき傷及び磨滅に対する改善された耐性を有するという利点を有する。

【0074】

図1に示す例示的な実施形態では、装飾層5は、さらに、本発明によるシール層11で被覆される。最も簡単な場合、シール層11は、装飾層5と同じ組成を有し、そのため、同等の方法によって同様に生成され得る。これは、コスト及び時間の節約をもたらす。

20

【0075】

以下では、生成される装飾層に関して特別に良好な層特性を可能にする顔料組成が述べられる。好ましい例示的な実施形態では、この組成は、同時に、本発明によるシール層の組成である。

【0076】

染色「黒(black)」は、シリコン酸化物、チタン酸化物、酸化第二すず(フレーク状顔料)をコーティングされた、67重量%のカルシウム・アルミニウム・ボロシリケート、及び、5~8マイクロメートルのD90値(グラファイト)を有する33重量%の高結晶性グラファイトを含有する。接着強度及び引っかき傷に対する耐性並びにコーティングの不透過性の点で、優れた層特性は、この混合物によって達成される。装飾層は、色が暗い灰色で、金属効果を示す。適したシール層に関連して、調理表面の装飾下面コーティングにおけるこの顔料混合物の使用についての全ての基準が満たされる。

30

【0077】

適したシール層に関連して、この染色による装飾層は、たとえば、ガラス-セラミック・レンジ台に課される、接着強度、不透過性及び引っかき傷に対する耐性に関する要求を満たす。

【0078】

本発明によるシール層の染色についての第1の処方によれば、10~60マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、70重量%のフレーク状の、TiO<sub>2</sub>及びSnO<sub>2</sub>でコーティングされた、マイカ・ベース・エフェクト顔料、並びに、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSnO<sub>2</sub>コーティングされ、5~25マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、6重量%の別のフレーク状のマイカ・ベース・エフェクト顔料が、15~20マイクロメートルのD90値を有する24重量%の高結晶性グラファイトと組合せられる。この染色はまた、装飾層を生成するのに使用され得る。特に、コーティングは、装飾層とシール層について同じ処方を使用して構築され得る。

40

【0079】

本発明によるシール層の染色についての第2の処方によれば、10~60マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、63重量%のフレーク状の、TiO<sub>2</sub>及びSnO<sub>2</sub>コ

50

ーティングされた、マイカ・ベース・エフェクト顔料、並びに、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SiO_2$  及び  $SnO_2$  でコーティングされ、5 ~ 25 マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、5 重量%の別のフレーク状のマイカ・ベース・エフェクト顔料が、5 ~ 8 マイクロメートルの D90 値を有する 32 重量%の高結晶性グラファイトと組合される。この染色はまた、装飾層を生成するのに使用され得る。特に、コーティングは、装飾層とシール層について同じ処方を使用して構築され得る。

#### 【0080】

本発明によるシール層の染色についての第3の処方によれば、5 ~ 60 マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、63 重量%のフレーク状の、酸化コバルト及び酸化鉄コーティングされた、合成マイカ・ベース・エフェクト顔料、並びに、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SiO_2$  及び  $SnO_2$  でコーティングされ、10 ~ 120 マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、3 重量%の別のフレーク状のマイカ・ベース・エフェクト顔料が、5 ~ 8 マイクロメートルの D90 値を有する 32 重量%の高結晶性グラファイトと組合される。この染色はまた、装飾層を生成するのに使用され得る。特に、コーティングは、装飾層とシール層について同じ処方を使用して構築され得る。

10

#### 【0081】

上記3つの例示的な実施形態はまた、明らかに互いと組合され得、そのとき、処方の1つが装飾層を生成するために使用され、他の処方がシール層を生成するために使用される。

#### 【0082】

図2は、本発明による装飾層5及びシール層11を有するガラス又はガラス-セラミック基材2からなる、本発明によるガラス又はガラス-セラミック物品1を貫通する略断面を示す。装飾層5及びシール層11は、図1について述べた方法と同様に生成される。

20

#### 【0083】

図1に示す例示的な実施形態とちょうど同じように、シール層11は、一般に、異なる粒子サイズの  $TiO_2$  顔料を含有し得、粒子サイズは、有利には、50 nmと350 nmとの間にある。これらのさらなる顔料は、フレーク状である必要はない。図1に示す例と対照的に、固体潤滑剤として、窒化ホウ素粒子12が使用される。こうした顔料組成を有するシール層11は、層の電気伝導性が所望されない分野における適用を可能にする。こうしたコーティングを有する物品は、たとえば、タッチスクリーンの分野で使用され得る。

30

#### 【0084】

以下に例として、固体潤滑剤として窒化ホウ素を用いたゾル-ゲルに基づく層が、それにより生成され得る染色が与えられる。

7 マイクロメートルの D50 値及び 4 ~ 6 平方メートル/グラムの比表面積を有する 35 重量%窒化ホウ素粉末、

5 ~ 25 マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、5 重量%のフレーク状でマイカ・ベースの、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$  及び  $SnO_2$  コーティングされたエフェクト顔料、10 ~ 60 マイクロメートルの範囲の粒子サイズを有する、60 重量%のフレーク状の、 $TiO_2$  及び  $SnO_2$  コーティングされた、マイカ・ベースのエフェクト顔料。

40

#### 【0085】

優れた層特性が、接着強度、引っかき傷に対する耐性及びコーティングの不透過性に関して得られる。適したシール層に関連して、顕著な層特性が、層の不透過性並びに調理表面における総合性能に関して達成される。

#### 【0086】

図3は、ガラス-セラミック・レンジ台の形態の、本発明に従ってコーティングされたガラス-セラミック物品1の平面図を示す。シール層11を備える装飾層5は、ガラス-セラミック・レンジ台2の下面3上にある。レンジ台2は、いくつかの加熱ゾーン又は加熱エリア20を有し、その下に加熱素子(図示せず)が配置される。加熱ゾーン20は、たとえば、異なるグレイ着色及び/又は審美的外観及び/又は組成を有する装飾層5によ

50

って、非加熱性周辺部 14 から境界を定められ得る。これらは、審美的機能又は同様に加熱ゾーン 20 を識別する機能を有し得る。有利には、たとえば、センサ・フィールドとして且つ/又はディスプレイのために使用されるように、装飾層 15 の無い及び/又はシール層 16 の無いブランク・エリアを残すことも可能である。

【0087】

本発明による染色を施された装飾層 5 及びシール層 11 は、十分に温度安定性があるだけでなく、レンジ台上で調理するために、加熱素子によって生成される熱をうまく伝導することも可能である。特に、熱いエリア 20 の装飾コーティングは、長時間の運転後でも光学的外観を変えないことがわかった。

【0088】

本発明が、上述した例示的な実施形態に限定されるのではなく、むしろ、いろいろな方法で変わる可能性があることが当業者には明らかである。特に、個々の例示的な実施形態の特徴はまた、互いに組合され得る。

10

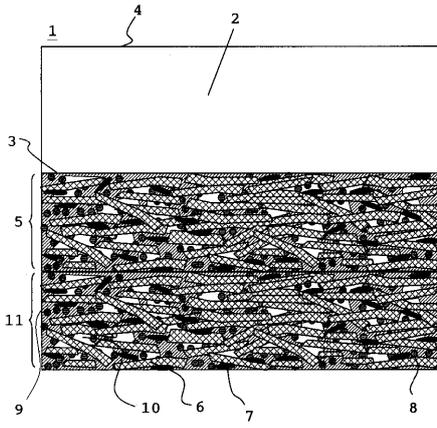
【符号の説明】

【0089】

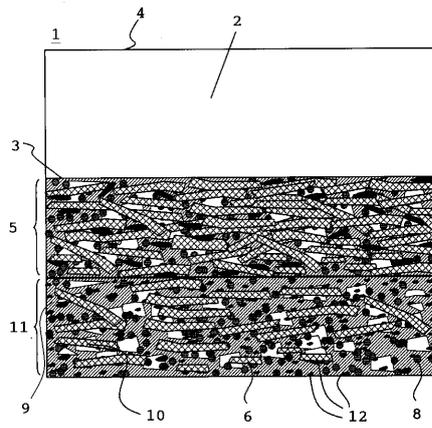
- 1 ガラス又はガラス - セラミック物品
- 2 ガラス又はガラス - セラミック基材
- 3、4 面
- 5 装飾層
- 6、7 装飾顔料
- 8 フィラー
- 9 硬化したゾル - ゲル結合剤
- 10 孔
- 11 シール層
- 12 窒化ホウ素粒子
- 14 非加熱性周囲物
- 15 装飾層
- 16 シール層
- 20 熱いエリア

20

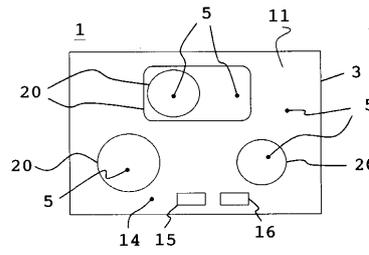
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(74)代理人 100128646

弁理士 小林 恒夫

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(72)発明者 アンドレアス アントン

ドイツ, DE - 5 5 5 9 5 フェフェルスハイム, ショールアエンデル ヴェッグ 1 2

(72)発明者 マティアス ポックメイエル

ドイツ, DE - 5 5 1 1 6 マインツ, ヴァイスリリエンガッセ 2 3

(72)発明者 ガブリエレ ロエメル - シュオイエルマン

ドイツ, DE - 5 5 2 1 8 インゲルハイム, グルンドシュトラッセ 9

(72)発明者 ハンス - ヨアヒム シュミット

ドイツ, DE - 5 5 4 3 7 オッケンハイム, アム スポルトフェルト 7

Fターム(参考) 4G059 AA20 AC16 AC18 AC19 EA05 EA18 EB07 GA01 GA04 GA12

【外国語明細書】

[Title of the Invention]

Sealing Layer for Decorative Layers of Glass or Glass-Ceramic Articles

[Technical Field]

The invention relates to a sealing layer for decorative layers on glass or glass-ceramic articles that are subjected to strong thermal and/or chemical and/or mechanical loads as well as a method for producing this sealing layer.

[Background Art]

Glass and, in particular, glass-ceramic articles are often used in hot environments, such as, for example, as a component of cooktops. This leads to high requirements being placed on the temperature stability of materials used for decorative coatings, which comprise a decorative layer and a sealing layer. At the same time, however, other factors, such as, for example, adhesive strength and resistance to scratching as well as impermeability to the penetration of fluids and gases that may arise during use of the article, in addition to factors that arise due to the system, must be taken into account. Appliance manufacturers place special demands on the adhesive strength of the bonding agent/cooktop system, which also must be fulfilled with a decorative underside coating, comprising a decorative layer and a sealing layer, of cooktops; in particular, the underside coating must not detach from the substrate.

Appliance components of the installed electronics of a cooktop can scrape or scratch on the underside of the glass ceramic, that is, in the case of underside-coated cooktops, directly on the sealing layer.

Moreover, the coating that is produced must be impermeable toward liquid and oil-containing substances, such as are present, for example, in foods. However, certain substances can also arise due to the system and must not have any detrimental effect on the coated glass or glass-ceramic article. Under consideration in this case are, for

example, gas-heated glass-ceramic cooktops, in which sulfur oxides, which are formed together with water when gas burns, are converted into an acid, which can attack the substrate as well as the decorative and sealing layer.

Known, for example, are decorative coatings on glass and glass ceramics, used as an underside coating, with and without a sealing layer. In general, a first coloring layer is applied directly on the transparent glass/glass-ceramic article, which is not colored throughout the volume. This first layer has, as a rule, a certain adhesive strength and resistance to scratching. In particular, however, the impermeability to the penetration of liquid or gaseous media is generally insufficient in regard to the high requirements in the field of underside-coated cooktops. For this reason, a two-layer construction is frequently chosen, in which the decorative coating is furnished additionally with a sealing layer.

Known from EP 0729442 is a method for producing functional glass-like, preferably colored or colloiddally colored layers on substrates. The functional glass-like layers are produced by hydrolysis and condensation based on a sol-gel process, for example, from hydrolyzable silanes, organosilanes, and optional compounds of glass-forming elements, as well as molecular-disperse or nanoscale function carriers. Mentioned as coloring elements are temperature-stable dyes and pigments, metal or nonmetal oxides, coloring metal ions, metal colloids or metal-compound colloids, and metal ions, which react to form metal colloids under reducing conditions. The coat prepared from a mixture of these components is applied onto a substrate and thermally densified to form a glass-like layer. The quantity of the respectively added function carrier is governed by the desired functional properties of the coating being produced, such as, for example, the desired color intensity or opacity. This method enables crack-free coatings having high thermal, mechanical, and chemical stability to be produced on metal, glass, and ceramic surfaces.

No specific information is provided in regard to adhesive strength, resistance to scratching, and, in particular, the impermeability of the glass-like layers produced, apart from the following statement,

which is not further elaborated: "The possibility of thermal densification at relatively high temperatures allows the production of crack-free coatings with high thermal, mechanical, and chemical stability on metal, glass, and ceramic surfaces" (column 2, lines 25-29). The impermeability of the decorative layer or of the sealing layer, when it is used, for example, as an underside coating for glass-ceramic cooktops, is an important criterion for the manufacturers of these articles, because a lack of impermeability during use can cause optical changes up to and including damage to the glass or glass-ceramic substrate.

EP 1218202 describes a method for producing imprinted substrates, in which a printing paste is applied imagewise on a substrate and is densified by thermal treatment (preferably between 400 and 800°C). This method is suitable for the production of conductive printing pastes, in particular conductive screen printing or serigraphy pastes for imprinting substrates with conductive components, such as, for example, conductive tracks. The printing paste comprises a matrix-forming, polyorganosilane-based condensate, which is obtained by the sol-gel process, and one or more coloring, luminescent, conductive, and/or catalytically active fillers. As substrates, it is possible to employ any thermally stable materials, preferably ceramics, glass ceramics, or glass.

The requirement for thermally stable materials is due to the thermal treatment in the course of the method. No statements are made as to how the layers produced according to the method of the invention are to behave during continuous high temperature load, such as, for example, can occur for the underside coatings of cooktops.

The quantity of coloring, luminescent, and/or catalytically active filler is governed by the desired functional characteristics of the coating, such as, for example, the desired color intensity; not mentioned are criteria of adhesive strength, resistance to scratching, and, in particular, impermeability. The decorative layer is not provided with a sealing layer.

The patent specification DE 10355160 relates to a transparent, uncolored glass/glass-ceramic plate, which is subjected operationally

to high thermal loads and which has on its entire surface or a part thereof a visibly opaque, colored, high-temperature-stable coating in the form of an organic/inorganic network structure furnished with coloring pigments. In this case, the inorganic network structure is preferably formed by a sol-gel layer, in which the color pigments and filler particles are incorporated in a pre-specified quantity ratio. The pigment/sol mixing ratio is usually 1:1 in relation to the weight; for well-covering pigments, the proportion may be reduced to 20 wt %.

Mentioned in the exemplary embodiments as possible pigments are spinel-based pigments, oxidic pigments, and zirconium-based pigments, but also mica pigments.

The obtained mixture is applied, as a colored coating, onto the glass/glass-ceramic plate and baked in under thermal conditions that do not lead to any fusing reaction between the colored layer and the coated surface, that is, at relatively low temperatures. Preferably, an oil- and water-impermeable outer sealing layer is applied additionally to the surface of the decorative layer produced.

The layers produced according to the method of the invention shall have, in addition, a sufficient adhesive strength of the layer on the substrate even at temperatures that occur during continuous operation of a cooktop (e.g., 700°C for 10 h). Surprisingly, it has been found that, in particular, the impermeability of the two-layer construction consisting of decorative layer and sealing layer is crucially dependent on the exact composition of the sealing layer. DE 10355160 does not take into consideration the relationship between the exact composition of the sealing layer and the "impermeability" of the layer packet, comprising the decorative layer and the sealing layer. It is merely basically explained that an oil- and water-impermeable sealing layer can be applied.

As the discussed prior art shows, a broad color-space spectrum may be fundamentally realized in the production of pigmented layers based on sol-gel and appears to be limited only by the high-temperature-stable pigments that are available. However, in practical implementation, it has been found in many experiments that the layer properties depend

in a dramatic way on the pigmentation used. It has thereby surprisingly ensued that a qualitatively high-grade coating of glass-ceramic articles, in particular, is not trivial. Departure from an "optimal" pigment composition of both the decorative layer and the sealing layer results in an overproportional deterioration of the layer properties, particularly in regard to the adhesive strength and the impermeability.

[Disclosure of Invention]

The invention is therefore based on the problem of providing a sealing layer for decorative layers on glass or glass-ceramic substrates, which has good properties in regard to the adhesive strength between the decorative layer and substrate, on the one hand, and between the decorative layer and the sealing layer, on the other hand, as well as a good impermeability to the penetration of fluids and gases. This problem is already solved in a simple way by the subject of the independent claims.

Specifically, the present invention provides a method for producing a sealing layer for decorative layers on at least one side of a glass or glass-ceramic substrate, in which, in a first step, the decorative layer is produced by means of a sol-gel process, the layer being deposited on the glass or glass-ceramic substrate and is hardened by baking in, and in which, in a second step, the decorative layer is covered with a sealing layer, which is also produced by means of a sol-gel process, wherein inorganic decorative pigments and fillers are mixed with a sol, wherein the inorganic decorative pigments comprise flake-form pigment particles and inorganic solid lubricant particles, which are added in a ratio in the range of 10:1 to 1:1 wt %, preferably 5:1 to 1:1 wt %, and especially preferably 3:1 to 1.5:1 wt %, and the produced mixture is applied onto the glass-ceramic substrate with the hardened decorative layer.

The present invention also provides a glass or glass-ceramic article (1), which can, in particular, be produced by means of a method according to at least one of the preceding claims, comprising a glass or glass-ceramic substrate (2), which is provided with a sealing layer (11) on at least one side (3, 4), which covers a decorative layer

(5), wherein the sealing layer (11) contains at least one hardened sol-gel binding agent (9), inorganic decorative pigments (6, 7, 12), and, if necessary, fillers (8), wherein the hardened sol-gel binding agent (9) of the sealing layer (11) contains organic components that are bound to the hardened sol-gel binding agent and are water- and oil-repelling, and wherein the inorganic pigments comprise flake-form pigment particles and inorganic solid lubricant particles in a ratio of 10:1 to 1:1 wt %, preferably 5:1 to 1:1 wt %, and especially preferably 3:1 to 1.5:1 wt %.

Advantageous embodiments and further developments are given in the dependent claims.

[Brief Description of Drawings]

Fig. 1 illustrates a schematic cross section through a glass or glass-ceramic substrate having a decorative layer and a sealing layer according to the invention, with the decorative layer and the sealing layer having the same composition.

Fig. 2 illustrates a schematic cross section through a variant of the example shown in Fig. 1.

Fig. 3 illustrates a plan view of a glass-ceramic cooktop, which is provided with a sealing layer according to the invention and a decorative layer.

[Description of Preferred Embodiments]

The sealing layers for decorative layers on glass or glass-ceramic substrates, in accordance with the invention, are produced by means of a sol-gel process, with at least fillers and inorganic pigments being mixed with the sol-gel. The sol-gel binding agent with the fillers and the pigments for the decorative layer is deposited on at least one side of a glass or glass-ceramic substrate, dried, and subsequently baked in. In a second step, the sol-gel binding agent for the sealing layer is mixed with the fillers and the inorganic pigments and applied on the substrate with the hardened decorative layer and subsequently hardened at elevated temperatures. In this case, the sealing layer that is produced can be translucent, partially transparent, or opaque

or covering.

The inorganic decorative pigments used for the sealing layer include flake-form pigment particles and inorganic, preferably non-oxidic solid lubricant, which are added in a ratio of weight percents (wt % of flake-form pigments : wt % of solid lubricant particles) in the range of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, and especially preferably 3:1 to 1.5:1. The use of a solid lubricant, in particular in the aforementioned given weight percent ratio, has turned out to be very advantageous in terms of the impermeability of the sealing layer to oily and aqueous fluids. Surprisingly, other composition ratios have markedly poorer properties, not only in regard to the impermeability of the sealing layer, but also, in particular, in regard to the adhesive strength, which represents a key factor in coatings of the kind described.

A glass or glass-ceramic article produced according to the described method accordingly comprises a glass or glass-ceramic substrate, which is furnished with a decorative layer on at least one side, with a decorative layer being covered on its entire surface or on a part thereof by a sealing layer. Both the decorative layer and the sealing layer have a hardened sol-gel binder, which consists essentially of a metal oxide network. This metal oxide network is preferably a  $\text{SiO}_2$  network, especially preferably a glassy metal oxide network.

Advantageously, in particular in the case of a sealing layer hardened at low temperatures, the decorative layer contains organic residues that are bonded to the metal oxide network. These organic residues lead to appreciably improved water- and oil-repelling properties of the produced layers. According to a preferred enhancement of the invention, the sealing layer contains at least 5% more organic residues, in relation to the number of organic residues, than the decorative layer.

It has been found in experiments that the kind of pigmentation has a decisive influence both on the decorative layer and on the sealing layer, in particular, on the adhesive strength and the impermeability of the decorative coating produced. In accordance with the invention, a layer with "good adhesive strength" is understood to mean that no

detachment of the layer takes place in an adhesive tape test based on DIN 58196-6. In this case, differently preconditioned test specimens were employed (e.g., after baking in, after steam loading, quenching, and the like). Alternatively, a crockmeter test based on DIN 58196-5 is carried out, in which, once again, no detachment of the layer may occur. A slight polishing effect due to local smoothing of the layer is permitted, however. A "good impermeability" is defined, in accordance with the acting substances, on the basis of the following tests and relates to a layer packet, which comprises a decorative layer and a sealing layer.

The impermeability of the coating to aqueous and oily media as well as to cleaning agents is defined by means of a droplet test. A droplet of the liquid being tested is applied on the underside coating and allowed to act for different lengths of time, depending on the medium. Water droplets are wiped off after 30 seconds, oil droplets after 24 hours, and cleaning agent or detergent droplets after a few minutes. Subsequently, the glass/glass-ceramic article is evaluated from above through the substrate. The droplet or the shadow of the droplet must not be visible. A penetration of the layer by the applied medium is not permitted. The water droplet test is carried out, moreover, with different preconditioning; in the state as delivered, after annealing, after quenching, after steam loading, etc.

In a further test in regard to the impermeability to oily media, a cut edge of the coating is placed in oil, with the time of action being varied between one and five minutes. Oil must not creep upwards in the layer packet.

The impermeability to adhesive is determined by applying a bead of adhesive on the coating and hardening it there. If necessary, different annealings of the samples prepared in this way are carried out. Subsequently, the glass/glass-ceramic article is evaluated from above through the substrate. The bead of adhesive or its shadow must not be visible. The impermeability to jointing materials is determined analogously, but without the step of hardening. The jointing materials or a shadow, which results from the outgasing of the jointing materials, must not be visible.

Surprisingly, it has been found that the combination of flake-form pigments and inorganic solid lubricants in certain weight ratios leads to exceptionally good adhesive strengths of the decorative layer. A good impermeability of the sealing layer, in conjunction with a good adhesive strength between the decorative and the sealing layer can be achieved, first of all, by using the same pigmentation for the sealing layer as for the decorative layer.

Furthermore, however, even compositions that are unsuitable for the pigmentation of the decorative layer have surprisingly afforded outstanding results in regard to the properties of the sealing layer described previously.

The decorative coating, comprising a decorative layer and a sealing layer, can be applied both on the underside and on the top side of the glass or glass-ceramic substrate; optionally, it can be applied on both sides of the substrate. Both the decorative layer and the sealing layer can be applied on the entire surface.

Advantageously, however, different areas of the substrate may be provided with different decorative layers, so that, for example, the functional surfaces of the cooktops of a heating plate can be distinguished optically from the non-heated areas.

Optionally, it is also possible to provide cooktop areas without a decorative layer and to use these areas, for example, for displays or as sensor areas.

The sealing layers according to the invention can be designed to be either opaque, or visibly dense, or else partially transparent or translucent. Thus, areas that are not to be provided with a decorative layer can nonetheless be sealed, even without being opaque.

Furthermore, in order to save costs, for instance, the sealing layer can also be applied only on partial areas in the case that a sealing of the entire surface is not required.

Opaque sealing layers according to the invention are also suitable for blocking out, for example, a substructure that is not supposed to be visible to the final consumer.

In a preferred embodiment, flake-form pigments are used, the mean length of the largest cross section of which lies in a ratio of 10:1

to 1:3, preferably 8:1 to 1:1, especially preferably 6:1 to 2:1. This advantageous embodiment causes the flake-form pigments to orient themselves essentially parallel to the surface of the substrate. Furthermore, the flake-form pigments have the property that they "interlock with one another." The roughly parallel orientation of the flakes to the substrate surface, together with the interlocking, leads to an appreciable enhancement in the impermeability effect of the sealing layer. However, the pigmentation of the layer can also contain still other pigments. Preferably, however, the fraction of other pigments does not exceed 15% of the total mass of the pigments. In this case, it is particularly advantageous when the aspect ratio of the flake-form pigments lies at least at 5:1 and their largest cross-sectional length lies, on average, between 2 and 120  $\mu\text{m}$ , preferably between 10 and 60  $\mu\text{m}$ . In this case, the magnitude of the inorganic flake-form pigments given above is advantageously chosen in such a way that it appreciably promotes the impermeability effect of the sealing layer.

In a preferred embodiment, the flake-form pigments consist of mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or glass flakes, particularly preferably of coated mica flakes and/or metal flakes and/or glass flakes. The flake-form pigments may have different coatings so as to achieve different esthetic appearances. However, it has been shown that, with the exception of a  $\text{TiO}_2$  coating, by means of which an esthetic appearance of brushed steel can be created, the differently coated flakes, such as, for example, flakes coated with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , should not make up more than 10 wt % of the total flake-form pigments. A higher proportion of differently coated flakes can lead to deteriorated layer properties, in particular in regard to the impermeability and adhesive strength.

In experiments, it has been surprisingly found that the mentioned weight ratios between flake-form pigments, inorganic solid lubricant, and optionally other effect pigments should be maintained, because, otherwise, there results a deterioration of, first of all, the impermeability of the stack of layers produced, in particular toward oily fluids, and, subsequently, insufficient the adhesive strength

between the decorative layer and the substrate. Larger quantities of other effect pigments impair in an overproportionally strong manner particularly the impermeability and adhesive strength of both the decorative and the sealing layer. The use of absorption pigments different from those mentioned, which are incorporated into the coloring layer in place of the main pigments or as additional effect pigments, also leads to a strong decrease in the layer performance in regard to the properties mentioned.

Inorganic solid lubricants, preferably non-oxidic solid lubricants, are understood in the sense of the invention to refer to pigments that have a very low surface energy, which preferably is similar to or less than that of graphite. Preferably, non-oxides whose surface energy lies at most 20% greater than the surface energy of graphite are used.

In particular, a layer lattice structure, such as, for example, a graphite-like structure has proven to be advantageous, that is, a layer-like structure of the pigments, with individual layers being bonded underneath one another only with low binding forces, which has the consequence that such pigments show a good lubricating behavior. In addition to graphite, boron nitride and many sulfides, in particular also molybdenum disulfide, among others, exhibit these properties and may be employed alternatively.

In a preferred embodiment, graphite is employed as an inorganic solid lubricant. Preferably, up to 90% of the graphite has a grain size that is smaller than a value in the range of 2 to 50 micrometers, preferably smaller than a value in the range of 6 to 19  $\mu\text{m}$  (= D90). Grain size is understood in the sense of the invention to refer to the largest diameter of the particles.

When graphite is used as an inorganic solid lubricant, different gray hues may be produced by varying the graphite content. The relevant range of color hues that may be produced with graphite as inorganic non-oxide in accordance with the method of the invention is given in the CIELAB color system by the following values:

L: from 85 to 30

a: from -8 to +8

b: from -8 to +8

In a particularly preferred embodiment, the sealing layer has the same composition as the decorative layer. Advantageously, a single sol-gel binding agent with fillers and pigments may be produced for this embodiment and may then be used both for producing the decorative layer and for producing the sealing layer.

In order to produce other color hues, graphite can be replaced by another solid lubricant at least partially. Conceivable is, among others, boron nitride or sulfides with layer lattice structure, such as  $\text{MoS}_2$ . If boron nitride is used in addition to or in place of graphite as a solid lubricant, it is especially advantageous when the particle sizes lie between 1 and 100  $\mu\text{m}$ , preferably between 3 and 20  $\mu\text{m}$ , because, just as in the case of graphite, the particle size of the added boron nitride has a great influence on the adhesive strength and impermeability of the sealing layer in the finished glass or glass-ceramic article. In this case, particles that are too large result in poor adhesive strength.

However, good properties in terms of impermeability and adhesive strength of the sealing layer can also be obtained with other pigmentations. The graphite proportion of the pigmentation can be markedly reduced or even entirely dispensed with, for example. Such a pigmentation is appropriate, for example, when the conductance of the coating is to be as low as possible in order, for example, to achieve a sufficient switching reliability with capacitive contact switches. In this case, among other things, it is also possible to use a different inorganic, preferably non-oxidic, solid lubricant or even a mixture of various inorganic non-oxidic solid lubricants, such as, for example, boron nitride. Boron nitride has the advantage that it has only a very low electrical conductance and thus is especially suitable as a pigment for layers that are to be used in connection with capacitive contact switches.

Both the decorative layer and the sealing layer are based on a hardened sol-gel binder, which is produced by hydrolysis and subsequent condensation from at least one organometallic compound, preferably a silicon alkoxide. The use of organometallic compounds has the

advantage that the sol-gel binding agent hardens to form a metal oxide network, preferably a  $\text{SiO}_2$  network, to which the organic components are bound. In this case, the organic residues or components improve, in an advantageous manner, the water- and oil-repelling properties of the sealing layer, for example. Especially good experience was achieved for simultaneous use of tetraethoxysilane, triethoxymethylsilane.

Apart from the basic substances described, pigments, fillers, and/or solvents and/or additives are added to the sol-gel binding agent. As fillers, spherical particles may be added. Pyrogenic silicic acid, which forms small spherical particles, and/or colloiddally disperse  $\text{SiO}_2$  particles may be added to these in an advantageous manner. Spherical particles as fillers have the effect that the flake-form pigments are oriented predominantly parallel to the surface of the substrate and thus produce an appearance of slightly roughened or brushed metal. Furthermore, it is found that such decorative coatings are markedly more resistant particularly in regard to their resistance to abrasion and scratching.

Especially good results are obtained when the filler fraction does not exceed 40 wt % of the weight of the flake-form pigment(s) in the coating composition. Preferably used are fillers consisting of colloiddally disperse  $\text{SiO}_2$  particles and/or pyrogenic silicic acid, the fraction of which makes up, in each case, at most 20 wt % of the mass of the flake-form pigment(s). A mixture consisting of the two kinds of filler, which may have different sizes, has proven to be particularly advantageous for the properties of the decorative layer and/or the substrate, such as, for instance, the strength thereof. In an especially preferred embodiment, the weight fraction of pigment and fillers in the decorative layer and/or the sealing layer is greater than the weight fraction of the solidified or hardened sol-gel binding agent. Preferably, the fraction of sol-gel binding agent in the produced decorative layer and/or sealing layer is at most 40 wt %, preferably at most 30 wt %. These mixing ratios have a positive effect on the porosity and the structure of the decorative layer and/or the sealing layer. It has been found that the layers are more elastic and thus

different temperature expansion coefficients of substrate and decorative layer or of decorative layer and sealing layer can be equilibrated. As a result, the detachment of the decorative layer and/or the formation of strength-reducing microcracks in the decorative layer or substrate are prevented.

If the sol is provided with the given pigments and fillers, the gel-like sol-gel binding agent is produced with at least partial evaporation of the solvent that is added and/or that forms in the reaction. In particular, it may contain the alcohol formed during the hydrolysis and/or the alcohol added as solvent. The evaporation of the solvent(s) should take place at least partially after application onto the substrate.

In general, it is possible to apply the mixture, comprising at least the sol, pigments, and filler, onto the substrate by painting, spraying, or dipping. In an especially preferred further development of the invention, the mixture has a pasty consistency, so that it may be used as a screen printing paste. In this case, there exists the possibility of applying the decorative layer either on the entire surface or on part of the surface or also in a laterally structured manner. The application on part of the surface or in a laterally structured manner has the advantage that several decorative layers having different composition and/or esthetic appearance and/or color may be combined in order to create different optical impressions on different areas of the substrate, for example, in order to at least highlight one cooking surface optically from its surroundings. Another embodiment of the invention includes areas, such as, for instance, windows for sensors or displays, that are not furnished with a decorative layer.

Advantageously, once the decorative layer has been applied on the substrate, the condensation reaction of the sol-gel is accelerated by drying, preferably at 100 to 250°C. A gel is formed having a metal oxide network. During baking in, at temperatures of > 350°C, water and/or alcohol is eliminated from the gel-like sol-gel binding agent with formation of the solid metal oxide framework, in particular, of the SiO<sub>2</sub> or organically modified SiO<sub>2</sub> framework. In an especially

preferred embodiment, the two steps of the method "drying" and "baking in" are combined into a single process with, for example, the use of a roller oven.

In accordance with the invention, the decorative layer that is produced in this manner is covered with a sealing layer in order to optimize the layer properties, in particular, in regard to impermeability to liquid and gaseous substances. Preferably, the applied sealing layer is dried at temperatures of  $< 300^{\circ}\text{C}$  in order, on the one hand, to achieve a hardening of the sol-gel matrix, but, on the other hand, also to not completely bake out the organic residues bound to the sol-gel matrix. These organic residues provide for the good sealing action of this layer, because they act to repel water and oil.

Such a barrier or sealing layer is especially advantageous when the produced glass or glass-ceramic article is combustion-heated. For example, this is the case for gas-heated glass-ceramic cooktops. Here, there results the problem that, during the combustion, sulfur oxides can form also. They react with water, which also forms during the combustion, to give acids, which, in turn, can attack the glass ceramics. The sealing layer according to the invention protects both the substrate and the decorative layer in an advantageous manner against this acid attack.

However, with the decorative layer, in connection with the sealing, it is possible in accordance with the invention, to create not only an optically pleasing appearance but, in addition, an article with enhanced durability.

Advantageously, the sealing layer can have the same composition as the decorative layer in terms of both the sol-gel matrix and the inorganic pigments. Such an embodiment makes it possible to simplify the processes, because the steps for producing the sol-gel for the sealing layer can be dispensed with. The same sol-gel as for the decorative layer can be used. This results, in an advantageous manner, in the saving of time and cost.

Another preferred embodiment provides that the decorative layer and the sealing layer have different compositions; in particular, it may be advantageous to choose the graphite content or the lubricant content

of the sealing layer to be greater than the graphite content or lubricant content of the decorative layer.

The low or absent conductivity of sealing layers with less graphite or without graphite makes possible the use of such a glass or glass-ceramic article in the field of capacitive touch or contact switches - for example, as the surface of a touchscreen.

A glass-ceramic article according to the invention may, for example, be a glass-ceramic cooktop. In order to obtain a smooth, robust surface and to protect the decorative coating against wear, the decorative coating in the case of a glass-ceramic cooktop is preferably disposed on the underside. Surprisingly, it has been found that the decorative coating can even cover a heating zone of the cooktop, because it is sufficiently thermally conductive and temperature-stable.

The hardened, sol-gel-based, pigmented sealing layers that can be produced in accordance with the invention at lower temperatures in comparison to the decorative layer are characterized in relation to equivalently pigmented, sol-gel-based decorative layers by a lower porosity. Both the decorative layer and the sealing layer are, in general, microporous with mean pore diameters, determined by the BJH method on the basis of absorption, of less than 2 nanometers, especially less than 1.5 nanometers.

If the internal surface area is determined by multipoint BET analysis with nitrogen absorption, values of less than  $50 \text{ m}^2/\text{gram}$  can generally be measured for the sealing layer. Typical values of very good sealing layers lie at  $10\text{-}40 \text{ m}^2/\text{gram}$ . In contrast to this, equivalent decorative layers exhibit typical values of  $200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{gram}$ .

The cumulative adsorptive pore volume, measured by using the BJH method, lie typically at less than 0.08 cubic centimeters per gram for the sealing layers according to the invention. Thus, for example, a value of 0.048 cubic centimeter per gram was measured on a sealing layer with very good sealing properties. In contrast to this, the cumulative adsorptive pore volume of an equivalent decorative layer typically lies at greater than 0.1 cubic centimeter per gram. Thus, a cumulative pore volume of 0.18 cubic centimeter per gram was measured on a well-adhering decorative layer with a pigmentation such as the sealing

layers according to the invention also have.

In the following, the invention will be explained in greater detail on the basis of exemplary embodiments and with reference to the drawings. Identical and similar elements are provided with the same reference numbers; the features of different exemplary embodiments may be combined with one another.

Illustrated in Fig. 1 is a schematic cross section through a glass or glass-ceramic article 1 with a decorative layer and a sealing layer in accordance with the invention. The glass or glass-ceramic article 1, in this example, comprises a glass or glass-ceramic substrate 2 having an underside 3 and a top side 4. The article 1 can be, in particular, a glass-ceramic cooktop. Applied on one of the sides 3 or 4 is a decorative layer 5, which has a pigment composition according to the invention. If the article 1 involves a glass-ceramic cooktop, then the decorative layer 5 is deposited, especially preferably, on the underside 3 of the cooktop so as to prevent wear of the layer from occurring due to use. The sealing layer 11 according to the invention has the same composition as the decorative layer 5.

For producing the decorative layer 5, decorative pigments 6, 7 and fillers 8 are mixed with a sol and the resulting gel-like sol-gel binding agent is hardened on the glass or glass-ceramic substrate 2 by baking in. In the process, a decorative layer 5 having a microporous composite structure of large internal surface area is formed.

The decorative pigments used according to the invention comprise flake-form pigments 6 and graphite 7, which are present in a weight ratio in the range of 10:1 (10 parts of flake-form pigment particles to 1 part of solid lubricant) to 1:1. Used as flake-form pigments are preferably mica flakes and/or borosilicate-based flakes, especially preferably coated mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or glass flakes and, particularly preferably, TiO<sub>2</sub>-finished coated mica flakes and/or coated borosilicate-based flakes and/or coated glass flakes. The flake-form pigments preferably have a cross section that lies between 5 and 125 µm, while the D90 value of the graphite preferably lies in the range of 6 to 19 µm.

In a particular embodiment, it is also possible to employ synthetic

mica pigments as flake-form pigments. In a further preferred embodiment, the flake-form mica pigments can be coated with cobalt oxide and iron oxide.

Besides the decorative pigments 6, 7, filler particles 8 are additionally present in the layer 5. The filler particles 8 and the decorative pigment particles 6, 7 are bonded together through a hardened sol-gel binding agent 9 to form a solid layer, with the weight fraction of pigment particles 6, 7 and filler particles 8 being greater than the weight fraction of the solidified and hardened sol-gel binding agent 9. Preferably, in the case of a decorative layer 5 as shown in Fig. 1, the fraction of sol-gel binding agent 9 is at most 40 wt % or even only at most 30 wt % of the total mass of the layer 5. Pores 10 remain present due to the high solids fraction or due to the low fraction of sol-gel binding agent 9. The overall porous layer is relatively flexible, so that differences in the temperature expansion coefficients of substrate 2 and decorative layer 5 can be equilibrated. A gel-like sol-gel binding agent, to which the different pigment mixtures described below are added, can be prepared as follows: A mixture of tetraethoxyorthosilane (TEOS) and triethoxymethylsilane (TEMS) is prepared, it being possible to add alcohol as a solvent. An aqueous metal oxide dispersion, in particular a SiO<sub>2</sub> dispersion in the form of colloidal particles, is mixed with acid, preferably hydrochloric acid or a different mineral acid, such as sulfuric acid. The two separately prepared mixtures can be stirred for an improved homogenization. Subsequently, the two mixtures are combined and mixed.

Advantageously, this mixture is allowed to age for one hour, for example, preferably under constant stirring. In parallel to the preparation of this mixture, the pigments and optionally additional fillers, preferably pyrogenic silicic acid, may be weighed, added to the aging mixture, and dispersed. The pyrogenic silicic acid and/or the colloidal SiO<sub>2</sub> dispersion afford(s) the spherical filler particles 8 for the finished decorative layer 5. Here, the fraction of fillers in each case is less than 20 wt % of the mass of the flake-form pigment(s) 6, 7. Overall, the weight fraction of filler particles 8 in this case

is preferably at most 10 wt % of the weight fraction of the pigment particles 6, 7.

Depending on the planned type of application on the substrate, different solvents, rheological additives, and other additives may be added to the mixture.

The sol is transformed through evaporation of the alcohol and through polycondensation of the hydrolyzed TEOS and TEMS into a metal oxide gel. This process is accelerated after application of the mixture onto the substrate 2 by drying at temperatures of between 100 and 250°C, so that the applied layer solidifies to form the gel. If, for example, TEOS and/or TEMS are used as educts, a SiO<sub>2</sub> network is formed, in particular also an at least partially methyl-substituted SiO<sub>2</sub> network. The subsequent baking in of the dried layer at temperatures of preferably > 350°C concludes the reaction to form the SiO<sub>2</sub> network and leads to a densification of the decorative layer 5 thus produced.

In the exemplary embodiment illustrated in Fig. 1, the flake-form pigment particles 6 are predominantly oriented parallel to the surface of the substrate. A predominantly parallel orientation is understood according to the invention to mean that the angle distribution of the surface normals of the pigment particles 6 is not random, but rather has a clear maximum in the direction of the surface normals of the substrate surface. This ordering of the pigment particles is achieved in an especially simple manner by the use of fillers 8 having spherical geometry. The ordering of the flake-form pigment particles 6 has the advantage that the metallic effect is enhanced and the produced decorative layer 5 has, moreover, an improved resistance to scratching and abrasion.

In the exemplary embodiment illustrated in Fig. 1, the decorative layer 5 is additionally covered with a sealing layer 11 according to the invention. In the simplest case, the sealing layer 11 has the same composition as the decorative layer 5 and can thus also be produced by means of an equivalent method. This results in savings in cost and time.

Described in the following will be pigment compositions that make possible especially good layer properties in terms of the decorative

layer produced. In a preferred exemplary embodiment, this composition is, at the same time, the composition of the sealing layer according to the invention:

The pigmentation "black" contains 67 weight percent of calcium aluminum borosilicate, coated with: silicon oxide, titanium oxide, stannic oxide (flake-form pigment), and 33 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 5 - 8 micrometers (graphite). Excellent layer properties are achieved with this mixture in terms of adhesive strength and resistance to scratching as well as impermeability of the coating. The decorative layer is dark gray in color and shows a metallic effect. In connection with a suitable sealing layer, all criteria for use of this pigment mixture in decorative underside coating of a cooking surface are fulfilled.

In connection with a suitable sealing layer, a decorative layer with this pigmentation fulfills the requirements in regard to adhesive strength, impermeability, and resistance to scratching that are placed on a glass-ceramic cooktop, for example.

In accordance with a first formulation for the pigmentation of a sealing layer according to the invention, 70 weight percent of a flake-form,  $\text{TiO}_2$ - and  $\text{SnO}_2$ -coated, mica-based effect pigment having a particle size in the range of 10 to 60 micrometers and 6 weight percent of another flake-form, mica-based effect pigment, coated with  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and  $\text{SnO}_2$  and having a particle size in the range of 5 to 25 micrometers, are combined with 24 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 15 to 20 micrometers. This pigmentation can also be used to produce a decorative layer. In particular, the coating can be constructed using the same formulation for the decorative layer and the sealing layer.

According to a second formulation for the pigmentation of a sealing layer according to the invention, 63 weight percent of a flake-form,  $\text{TiO}_2$ - and  $\text{SnO}_2$ -coated, mica-based effect pigment having a particle size in the range of 10 to 60 micrometers and 5 weight percent of another flake-form, mica-based effect pigment, coated with  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{SnO}_2$  and having a particle size in the range of 5 to 25 micrometers, are combined with 32 weight percent of high-crystalline

graphite with a D90 value of 5 to 8 micrometers. This pigmentation can also be used to produce a decorative layer. In particular, the coating can be constructed using the same formulation for the decorative layer and the sealing layer.

According to a third formulation for the pigmentation of a sealing layer according to the invention, 63 weight percent of a flake-form, cobalt oxide- and iron oxide-coated, synthetic, mica-based effect pigment having a particle size in the range of 5 to 60 micrometers and 3 weight percent of another flake-form, mica-based effect pigment, coated with  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{SnO}_2$  and having a particle size in the range of 10 to 120 micrometers, are combined with 32 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 5 to 8 micrometers. This pigmentation can also be used to produce a decorative layer. In particular, the coating can be constructed using the same formulation for the decorative layer and the sealing layer.

The three exemplary embodiments above can also obviously be combined with one another, with one of the formulations being employed for producing the decorative layer and the other formulation being employed for producing the sealing layer.

Fig. 2 shows a schematic cross section through a glass or glass-ceramic article 1 according to the invention, consisting of a glass or glass-ceramic substrate 2 with a decorative layer 5 and a sealing layer 11 according to the invention. The decorative layer 5 and the sealing layer 11 are produced in analogy to the method depicted for Fig. 1.

Just like the exemplary embodiment shown in Fig. 1, the sealing layer 11 can generally contain, in addition, also  $\text{TiO}_2$  pigments of differing particle size, the particle sizes lying advantageously in a range between 50 and 350 nm. These additional pigments need not be flake-form. Used as solid lubricant in contrast to the example shown in Fig. 1 are boron nitride particles 12. A sealing layer 11 that has such a pigment composition makes possible applications in fields in which an electrical conductivity of the layer is not desired. An article with such a coating can be employed, for example, in the field of touchscreens.

Given as example below is a pigmentation with which layers based on sol-gel with boron nitride as a solid lubricant can be produced: 35 wt % boron nitride powder having a D50 value of 7 micrometers and a specific surface area of 4 to 6 square meters per gram, 5 wt % of flake-form, mica-based,  $\text{TiO}_2$ -,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -, and  $\text{SnO}_2$ -coated effect pigment with a particle size in the range of 5 to 25 micrometers, 60 wt % of flake-form,  $\text{TiO}_2$ - and  $\text{SnO}_2$ -coated, mica-based effect pigment with a particle size in the range of 10 to 60 micrometers.

Excellent layer properties are obtained in terms of adhesive strength, resistance to scratching, and impermeability of the coating. In connection with a suitable sealing layer, outstanding layer properties are also achieved in terms of impermeability of the layer as well as the overall performance in a cooking surface.

Fig. 3 shows a plan view of a glass-ceramic article 1 coated according to the invention in the form of a glass-ceramic cooktop. The decorative layer 5, provided with a sealing layer 11, is situated on the underside 3 of the glass-ceramic cooktop 2. The cooktop 2 has several heating zones or heating areas 20, under which the heating elements (not illustrated) are arranged. The heating zones 20 can be delimited from the non-heatable surroundings 14, for example, by decorative layers 5 having different gray coloration and/or esthetic appearance and/or composition. These can have an esthetic function or also a function that identifies the heating zones 20. Advantageously, it is also possible to leave blank areas without a decorative layer 15 and/or without a sealing layer 16, so that these areas can be used, for example, as sensor fields and/or also for a display.

The decorative layer 5 and the sealing layer 11 with the pigmentations according to the invention are not only sufficiently temperature-stable, but also capable of well conducting the heat produced by the heating elements for cooking on the cooktop. It has been found, in particular, that the decorative coating in the hot areas 20 does not change its optical appearance even after long operation.

It is obvious to the person skilled in the art that the invention is not limited to the exemplary embodiments described above, but rather

can be varied in diverse ways. In particular, the features of the individual exemplary embodiments can also be combined with one another.

[List of Designations]

- 1 glass or glass-ceramic article
- 2 glass or glass-ceramic substrate
- 3, 4 sides
- 5 decorative layer
- 6, 7 decorative pigments
- 8 fillers
- 9 hardened sol-gel binding agent
- 10 pores
- 11 sealing layer
- 12 boron nitride particles
- 14 non-heatable surroundings
- 15 decorative layer
- 16 sealing layer
- 20 hot areas

1. A method for producing a sealing layer for decorative layers on at least one side of a glass or glass-ceramic substrate, in which, in a first step, the decorative layer is produced by means of a sol-gel process, the layer being deposited on the glass or glass-ceramic substrate and is hardened by baking in, and in which, in a second step,

the decorative layer is covered with a sealing layer, which is also produced by means of a sol-gel process, wherein inorganic decorative pigments and fillers are mixed with a sol, wherein the inorganic decorative pigments comprise flake-form pigment particles and inorganic solid lubricant particles, which are added in a ratio in the range of 10:1 to 1:1 wt %, preferably 5:1 to 1:1 wt %, and especially preferably 3:1 to 1.5:1 wt %, and the produced mixture is applied onto the glass-ceramic substrate with the hardened decorative layer and subsequently is hardened at elevated temperatures.

2. The method according to claim 1, further characterized in that flake-form pigments, whose average length of the largest cross section is in a ratio in the range of 10:1 to 1:3, preferably 8:1 to 1:1, especially preferably 6:1 to 2:1 in relation to the dry layer thickness of the sealing layer, are used.

3. The method according to claim 1 or 2, further characterized in that flake-form pigments, whose aspect ratio lies at least at 5:1 and whose largest cross section lies between 2 and 120  $\mu\text{m}$ , preferably between 10 and 60  $\mu\text{m}$ , are used.

4. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that, as flake-form pigment particles, mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or glass flakes, in particular, coated mica flakes and/or coated borosilicate-based flakes and/or coated glass flakes are added to the sol to produce the sealing layer.

5. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that, as inorganic solid lubricant, graphite

and/or boron nitride and/or an inorganic non-oxide, which has a low surface energy, preferably a surface energy that is at most 20% greater than the surface energy of the graphite, are added to the sol to produce the sealing layer, wherein, when graphite is used, 90% of the added graphite preferably has particle sizes smaller than 6 to 19  $\mu\text{m}$ , and wherein, when boron nitride is used, preferably has particle sizes lying between 1 and 100  $\mu\text{m}$ .

6. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that flake-form pigment particles and inorganic solid lubricant in the same weight ratio and the same composition as for the decorative layer are added to the sol that is used to produce the sealing layer.

7. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that  $\text{TiO}_2$  pigments, which preferably have different cross sections and especially preferably comprise cross sections of 50 to 350 nm, are added to the sol that is used to produce the sealing layer.

8. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that graphite is used as inorganic solid lubricant and the quantity of the inorganic pigments is measured in such a way that the gray hue produced in the sealing layer lies, in the CIELAB color system, in a range comprising the values  $L = 85$  to  $30$ ,  $a = -8$  to  $+8$ ,  $b = -8$  to  $+8$ .

9. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that the sol-gel binding agent of the sealing layer is produced from a sol containing at least tetraethoxysilane and triethoxymethylsilane.

10. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that a paste is produced from at least the sol-gel of the sealing layer, the inorganic pigments, and the fillers, wherein the paste is applied by means of screen printing or serigraphy onto the glass or glass-ceramic substrate having the baked-in decorative layer.

11. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that the decorative layer (5) is laterally

structured and, in particular, is applied on the substrate (2) over only part of the surface and the sol-gel binding agent of the sealing layer is applied in such a way that it covers at least the surface that is not covered by the decorative layer.

12. The method according to at least one of the preceding claims, further characterized in that the paste applied on the baked-in decorative layer is hardened at temperatures of less than 300°C.

13. A glass or glass-ceramic article (1), which can, in particular, be produced by means of a method according to at least one of the preceding claims, comprising a glass or glass-ceramic substrate (2), which is provided with a sealing layer (11) on at least one side (3, 4), which covers a decorative layer (5), wherein the sealing layer (11) contains at least one hardened sol-gel binding agent (9), inorganic decorative pigments (6, 7, 12), and, if necessary, fillers (8), wherein the hardened sol-gel binding agent (9) of the sealing layer (11) contains organic components that are bound to the hardened sol-gel binding agent and are water- and oil-repelling, and wherein the inorganic pigments comprise flake-form pigment particles and inorganic solid lubricant particles in a ratio of 10:1 to 1:1 wt %, preferably 5:1 to 1:1 wt %, and especially preferably 3:1 to 1.5:1 wt %.

14. The glass or glass-ceramic article (1) according to claim 13, further characterized in that the average largest cross-sectional length of the flake-form pigments has a ratio to the dry layer thickness of the sealing layer that lies in a range of 10:1 to 1:3, preferably 8:1 to 1:1, especially preferably 6:1 to 2:1.

15. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of the preceding claims, further characterized in that the sealing layer contains flake-form pigments with an aspect ratio of at least 5:1, wherein the largest diameter of the flake-form pigments lies between 5 and 120  $\mu\text{m}$ , preferably between 10 and 60  $\mu\text{m}$ .

16. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of the preceding claims, further characterized in that the hardened sol-gel binding agent (9) of the sealing layer (11) contains, as flake-form pigments (6), mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or glass flakes, in particular, coated mica flakes and/or coated

borosilicate-based flakes and/or coated glass flakes and/or cobalt oxide- and/or iron oxide-coated flake-form pigments.

17. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of the preceding claims, further characterized in that the decorative pigments in the hardened sol-gel binding agent (9) of the sealing layer (11) comprise TiO<sub>2</sub>-coated flake-form pigments (6).

18. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of the preceding claims, further characterized in that the sealing layer contains, as inorganic solid lubricant, graphite and/or boron nitride and/or an inorganic non-oxide, which has a low surface energy, preferably a surface energy that is at most 20% higher than the surface energy of graphite, wherein, when graphite is used, 90% of the added graphite preferably has particle sizes smaller than 6 to 19 μm.

19. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of the preceding claims, further characterized in that the decorative layer (5) is laterally structured and, in particular, is applied on the substrate (2) over only part of the surface, wherein at least the surfaces not covered by the decorative layer are covered by the sealing layer (11).

20. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of the preceding claims, further characterized in that the hardened sol-gel binding agent of the sealing layer contains, as inorganic solid lubricant (6, 7), graphite (7) in a quantity such that the produced sealing layer (5) has a gray hue that lies, in the CIELAB color system, in a range comprising the values L = 85 to 30, a = -8 to +8, b = -8 to +8.

21. The glass or glass-ceramic article (1) according to at least one of the preceding claims, further characterized in that the hardened sol-gel binding agent (9) of the sealing layer (11) contains flake-form pigments (6) and inorganic non-oxides (7) in the same weight ratio and the same composition as the hardened sol-gel binding agent of the decorative layer.

22. The glass or glass-ceramic article (1) according to at least one of the preceding claims, further characterized in that the hardened sol-gel binding agent (9) of the sealing layer (11) and of the decorative

layer (5) contains a metal oxide network, in particular a SiO<sub>2</sub>-containing metal oxide network.

23. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of the preceding claims, further characterized in that the produced sealing layer (11) contains a weight fraction of pigments (6, 7) and fillers (8) that is greater than the weight fraction of the hardened sol-gel binding agent (9), preferably for which the hardened sol-gel binding agent (9) has at most a fraction of 40 wt %, preferably at most 30 wt % of the total weight of the produced sealing layer.

24. The glass or glass-ceramic article (1) according to at least one of the preceding claims, further characterized in that the decorative layer (5) is laterally structured and, in particular, is applied on the substrate (2) over only part of the surface, wherein at least the surfaces not covered by the decorative layer are covered by the sealing layer (11).

25. The glass or glass-ceramic article (1) according to at least one of the preceding claims, further characterized in that the hardened sealing layer (11) has the same composition as the hardened decorative layer (5), with the difference that the metal oxide network of the sealing layer (11) contains more organic residues, preferably at least 5% more organic residues, in relation to the number of organic residues, than the metal oxide network of the decorative layer (5).

26. A glass-ceramic cooktop, consisting of a glass-ceramic article (1) according to at least one of claims 13 to 25.

27. The glass-ceramic cooktop according to claim 26, further characterized in that the sealing layer (11) and the decorative layer (5) are arranged on the underside (3) of the glass-ceramic substrate (2).

28. The glass-ceramic cooktop according to claim 26 or 27, further characterized in that the sealing layer (11) also covers at least one heating zone (12) of the cooktop.

[Abstract]

The invention relates to a method for producing a glass or glass-ceramic article, comprising a decorative layer and a sealing layer. The two layers are produced by means of a sol-gel process and contain, in addition, at least fillers and inorganic pigments, wherein it is possible for the pigmentation of the decorative layer and the sealing layer to be the same or else different. In order to achieve a good adhesive strength and impermeability of the decorative coating, certain composition rules in regard to the quantity and kind of inorganic pigments used must be observed and, surprisingly, are different for the sealing layer according to the invention than for the decorative layer. The invention relates, furthermore, to a glass or glass-ceramic article with decorative coatings, produced particularly according to the method of the invention, said article being suitable especially for use as glass-ceramic cooktops.

[Representative Drawing]

Fig. 1

Fig. 1

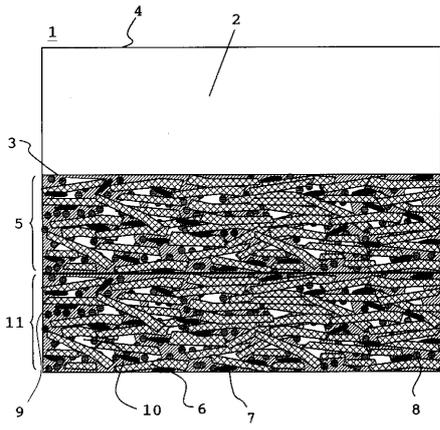


Fig. 2

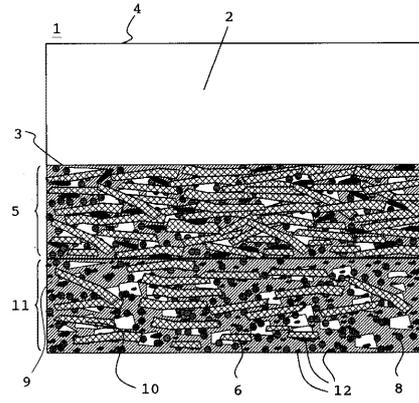


Fig. 3

