

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. Juli 2010 (22.07.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/081531 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C03C 17/00 (2006.01) C03C 17/02 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/009298
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Dezember 2009 (29.12.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2009 004 784.0
13. Januar 2009 (13.01.2009) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SCHOTT AG [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOCKMEYER, Matthias [DE/DE]; Weissliliengasse 23, 55116 Mainz (DE). SCHMITT, Hans-Joachim [DE/DE]; Am Sportfeld 7, 55437 Ockenheim (DE). ANTON, Andrea [DE/DE]; Scholländer Weg 12, 55595 Hüffelheim (DE). KARAPINAR, Ercan [DE/DE]; Köpenickerstrasse 2, 65205 Wiesbaden (DE).
- (74) Anwalt: HERDEN, Andreas; Blumbach & Zinngrebe, Alexandrastrasse 5, 65187 Wiesbaden (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: DECORATIVE COATINGS ON GLASS OR GLASS CERAMIC ARTICLES

(54) Bezeichnung : DEKORATIVE BESCHICHTUNGEN AUF GLAS- ODER GLASKERAMIK-ARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to the establishment and use of a gray shade palette for decorative coatings based on a sol-gel process for glass and especially glass ceramic articles, by using non-flaky pigments and solid lubricants in particular ratios as decorative pigments. Different shades can be achieved by the variation in the solid lubricant content of the decorative pigments. The particular advantage of the claimed pigmentation lies in the good layer properties of the highly thermally stable decorative layer. The decorative layers produced in accordance with the invention have, more particularly, a good adhesive strength between substrate and decorative layer, good impermeability to fluid and gases in use, and a high scratch resistance. The invention further relates to glass or glass ceramic articles with decorative coatings, produced especially by the process according to the invention, which are particularly suitable for use as a glass ceramic hob owing to the aforementioned good layer properties of the decorative layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf die Erstellung und Verwendung einer Grauton-Palette für dekorative Beschichtungen auf Basis eines Sol-Gel-Verfahrens von Glas und insbesondere Glaskeramik-Artikeln, wobei nicht-plättchenförmige Pigmente und Festschmierstoff in bestimmten Massenverhältnissen als Dekorpigmente eingesetzt werden. Unterschiedliche Farbtöne können durch die Variation des Festschmierstoff-Gehalts der Dekorpigmente erreicht werden. Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmentierung liegt in den guten Schichteigenschaften der hochtemperaturstabilen Dekorschicht. Die erfindungsgemäß hergestellten Dekorschichten weisen insbesondere eine gute Haftfestigkeit zwischen Substrat und Dekorschicht, eine gute Dichtigkeit gegenüber Fluiden und Gasen beim Gebrauch sowie eine hohe Kratzfestigkeit auf. Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Glas- oder Glaskeramik-Artikel mit dekorativen Beschichtungen, die sich aufgrund der genannten guten Schichteigenschaften der Dekorschicht besonders für den Einsatz als Glaskeramik-Kochfeld eignen.

WO 2010/081531 A1

DEKORATIVE BESCHICHTUNGEN AUF GLAS- ODER GLASKERAMIK-ARTIKELN

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft allgemein dekorative Beschichtungen auf Glas- oder Glaskeramik-Artikeln und speziell ein Verfahren zur Herstellung verschiedener Farbtöne als Farbgebung für Beschichtungen, die thermischen,
10 mechanischen und chemischen Belastungen ausgesetzt sind.

Glas- und insbesondere Glaskeramik-Artikel werden häufig in heißen Umgebungen, z.B. als Bestandteil von Kochfeldern, verwendet. Für die verwendeten dekorativen Beschichtungen
15 ergeben sich daraus hohe Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit der Materialien. Gleichzeitig müssen aber auch andere Faktoren wie beispielsweise die Haft- und Kratzfestigkeit, sowie die Dichtigkeit gegen den Durchtritt von Fluiden und Gasen, die beim Gebrauch des
20 Artikels auftreten können, als auch gegen solche, die Systembedingt auftreten, berücksichtigt werden. Die Dichtigkeit der Dekorschicht, bzw. der Versiegelungsschicht ist, z.B. bei einer Verwendung als Unterseitenbeschichtung für Glaskeramik-Kochfelder, ein wichtiges Kriterium für die
25 Hersteller dieser Artikel, da mangelnde Dichtigkeit im Gebrauch optische Veränderungen bis hin zu Schäden am Glas- oder Glaskeramik-Substrat verursachen kann.

Insbesondere auch die Haftfestigkeit spielt eine
30 entscheidende Rolle z.B. bei der Unterseitenbeschichtung von Kochfeldern und ist kritisch in Bezug auf die Zusammensetzung der farbgebenden Stoffe. So stellen Gerätehersteller auch besondere Anforderungen an die

Klebefestigkeit des Systems Kleber/Kochfeld, die auch mit einer dekorativen Unterseitenbeschichtung der Kochfelder erfüllt sein müssen. Insbesondere darf es nicht zu einem Abreißen der Unterseitenbeschichtung vom Substrat kommen.

5 Gerätekomponenten der eingebauten Elektronik eines Kochfeldes können an der Unterseite der Glaskeramik, also bei unterseitenbeschichteten Kochflächen direkt an der Unterseitenbeschichtung, schaben oder kratzen. Darüber hinaus soll die erzeugte Beschichtung dicht gegenüber

10 flüssigen und ölhaltigen Substanzen sein, wie sie beispielsweise in Lebensmitteln vorkommen. Es können aber auch System-bedingt bestimmte Stoffe auftreten, die keine nachteilige Wirkung auf den beschichteten Glas- oder Glaskeramik-Artikel haben dürfen. Hierbei ist

15 beispielsweise an gasbeheizte Glaskeramik-Kochfelder gedacht, bei denen sich Schwefeloxide, die zusammen mit Wasser bei der Gasverbrennung entstehen, zu Säure umsetzen, die sowohl das Substrat als auch die Dekorschicht angreifen kann.

20

Dekorative Beschichtungen auf Glas und Glaskeramik, z.B. für den Einsatz als Unterseitenbeschichtung sind bekannt. Im allgemeinen wird eine erste farbgebende Schicht direkt auf den transparenten, nicht volumengefärbten Glas-

25 /Glaskeramik-Artikel aufgebracht. Diese erste Schicht weist in der Regel eine gewisse Haft- und Kratzfestigkeit auf. Insbesondere die Dichtigkeit gegen Durchtritt flüssiger oder gasförmiger Medien ist jedoch bezogen auf die hohen Anforderungen im Bereich unterseitenbeschichteter

30 Kochfelder häufig nicht ausreichend. Deshalb wird meist ein Zweischichtaufbau gewählt, indem die dekorative

Beschichtung noch mit einer Versiegelungsschicht versehen wird.

Aus der EP 0729442 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von funktionellen glasartigen, vorzugsweise farbigen oder kolloidgefärbten Schichten auf Substraten bekannt. Die funktionellen glasartigen Schichten werden durch Hydrolyse und Kondensation, z.B. auf der Basis eines Sol-Gel-Prozesses, aus hydrolisierbaren Silanen, Organosilanen und optionalen Verbindungen glasbildender Elemente, sowie molekulardispersen oder nanoskaligen Funktionsträgern hergestellt. Als farbgebende Elemente werden temperaturbeständige Farbstoffe und Pigmente (z.B. Rußpigmente), Metall- (z.B. TiO_2) oder Nichtmetalloxide, färbende Metallionen, Metall- oder Metallverbindungs-Kolloide und Metallionen, die unter Reduktionsbedingungen zu Metall-Kolloiden reagieren, genannt. Der Überzug aus einer Mischung dieser Komponenten wird auf ein Substrat aufgebracht und thermisch zu einer glasartigen Schicht verdichtet. Die Menge der jeweils zugegebenen Funktionsträger richtet sich dabei nach den gewünschten funktionellen Eigenschaften der zu erzeugenden Beschichtung, z.B. der gewünschten Farbintensität oder Opazität. Mit diesem Verfahren lassen sich rißfreie Beschichtungen mit hoher thermischer, mechanischer und chemischer Stabilität auf Metall-, Glas- und Keramikoberflächen erzeugen.

Die EP 1218202 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von bedruckten Substraten, bei dem eine Druckpaste bildmäßig auf ein Substrat aufgebracht und durch Wärmebehandlung (bevorzugt zwischen 400 und 800°C)

verdichtet wird. Dieses Verfahren eignet sich für die Herstellung von leitfähigen Druckpasten, insbesondere leitfähigen Siebdruckpasten zum Bedrucken von Substraten mit leitfähigen Komponenten wie z.B. Leiterbahnen. Die Druckpaste umfaßt ein nach dem Sol-Gel-Verfahren erhaltenes matrixbildendes Kondensat auf Basis von Polyorganosiloxanen und ein oder mehrere färbende, luminiszierende, leitfähige und/oder katalytisch wirksame Füllstoffe. Als Substrate können beliebige wärmebeständige Materialien, bevorzugt Keramik, Glaskeramik und Glas, eingesetzt werden. Die Forderung nach wärmebeständigen Materialien ist der Wärmebehandlung im Verlauf des Verfahrens geschuldet.

Die DE 10355160 A1 bezieht sich auf eine transparente, nicht eingefärbte Glas/Glaskeramikplatte, die betrieblich hohen thermischen Belastungen ausgesetzt ist und die ganzflächig oder partiell eine blickdichte farbige, hochoberflächentabile Beschichtung in Form einer mit farbgebenden Pigmenten versehenen organischen/anorganischen Netzwerkstruktur aufweist. Dabei wird die anorganische Netzwerkstruktur vorzugsweise durch eine Sol-Gel-Schicht gebildet, in die Farbpigmente und Füllstoffpartikel in einem vorgegebenen Mengenverhältnis eingebracht werden. Das Mischverhältnis Pigment/Sol ist üblicherweise 1:1 bezogen auf das Gewicht; bei gut deckenden Pigmenten kann der Anteil auf 20 Gew.-% reduziert werden. Als mögliche Pigmente werden spinellbasierte Pigmente, oxidische Pigmente und zirkonbasierte Pigmente, aber auch Glitzerpigmente genannt. Die erhaltene Mischung wird als farbige Beschichtung auf die Glas/Glaskeramikplatte aufgetragen und bei thermischen Bedingungen, die zu keiner Ansmelz-Reaktion zwischen der farbigen Schicht und der

beschichteten Oberfläche führen, d.h. bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen, eingebrannt. Auf die Oberfläche der erzeugten Dekorschicht wird vorzugsweise noch eine fett- und wasserundurchlässige, äußere Versiegelungsschicht aufgetragen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichten sollen auch bei Temperaturen, die beim Dauerbetrieb einer Kochfläche auftreten (z.B. 700°C für 10 h) noch eine ausreichende Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat aufweisen.

10

Wie der aufgeführte Stand der Technik zeigt, ist bei der Herstellung von pigmentierten Schichten auf Sol-Gel-Basis grundsätzlich die Verwirklichung eines großen Farbspektrums möglich, welches nur durch die zur Verfügung stehenden hochtemperaturstabilen Pigmente begrenzt zu sein scheint. Bei der praktischen Umsetzung hat sich jedoch in vielen Versuchen gezeigt, dass die Schichteigenschaften in dramatischer Weise von der verwendeten Pigmentierung abhängen. Dabei hat sich überraschender Weise ergeben, dass eine qualitativ hochwertige Beschichtung insbesondere von Glaskeramik-Artikeln nicht trivial ist, sofern die Schichten hochtemperaturbeständig, langzeitstabil und mechanisch, sowie chemisch belastbar sein sollen.

25

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine hochtemperaturstabile Dekorbeschichtung für Glas- und insbesondere Glaskeramik bereitzustellen, die gute Schichteigenschaften in Bezug auf Haftfestigkeit zwischen Substrat und Beschichtung, Dichtigkeit gegen den Durchtritt von Fluiden und Gasen sowie Kratzfestigkeit aufweist.

30

Diese Aufgabe wird bereits in einfacher Weise durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen ausgeführt.

5

In früheren Untersuchungen wurde gefunden, dass die vorstehend genannten Kriterien stark von der Pigmentzusammensetzung und dem Verhältnis verschiedener bestimmter Pigmentbestandteile abhängen. Wird von einem optimalen Verhältnis abgewichen, kommt es zu einer überproportionalen Verschlechterung der Schichteigenschaften besonders in Bezug auf die Haftfestigkeit und die Dichtigkeit. In diesen früheren Versuchen wurde gefunden, dass die Verwendung von plättchenförmigen Pigmenten und einem Festschmierstoff in einem bestimmten Verhältnis der zugegebenen Gew.-% Beschichtungen mit den gewünschten guten Eigenschaften ergeben.

20 Es wurde nun gefunden, dass sich vergleichbare Schichteigenschaften auch dann erzielen lassen, wenn anstelle der plättchenförmigen Pigmente anorganische, nicht plättchenförmige, insbesondere körnige und/oder stäbchenförmige Pigmente verwendet werden. Plättchenförmige Pigmente können dabei mit anorganischen, nicht-plättchenförmigen Pigmenten - in der Folge auch nur nicht-plättchenförmige Pigmente genannt - in ihren Volumen- oder Gewichtsverhältnissen auch frei gemischt werden.

30 Insbesondere führt ein hoher Anteil plättchenförmiger Pigmente im allgemeinen zu einer Farbaufhellung. Besonders bei der Verwendung von Glimmer als Effektpigment wird der

Farbton der Schichten sehr hell. Auch weisen solche Schichten typischerweise eine deutliche Textur auf. Es ist damit schwierig, Schichten mit gleichmäßig dunkler, texturschwacher oder texturloser Anmutung herzustellen.

5 Auch dies soll durch die erfindungsgemäßen Beschichtungen ermöglicht werden.

Die erfindungsgemäßen dekorativen Schichten für Glas- und Glaskeramik-Substrate werden mittels eines Sol-Gel-

10 Verfahrens erzeugt und enthalten anorganische Feststoff-Partikel, umfassend nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel und/oder Füllstoffe und anorganischen, vorzugsweise nicht-oxidischen, Festschmierstoff in einem bestimmten Verhältnis der Gewichtsprozent. Das Verhältnis nicht-plättchenförmige

15 Pigment-Partikel (Gew.-%) : Festschmierstoff (Gew.-%) liegt dabei in einem Bereich von 10:1 bis 1:1, bevorzugt 5:1 bis 1:1 und besonders bevorzugt 3:1 bis 1,5:1. Die Verwendung eines Festschmierstoffs, insbesondere im vorstehend angegebenen Gewichtsprozent-Verhältnis hat sich als sehr

20 vorteilhaft hinsichtlich der Haftfestigkeit und der Dichtigkeit der Dekorschicht gegenüber öligen und wässrigen Fluiden herausgestellt. Werden andere Zusammensetzungsverhältnisse verwendet weisen die Schichten deutlich schlechtere Eigenschaften auf, nicht nur in Bezug

25 auf die Dichtigkeit, sondern insbesondere auch in Bezug auf die Haftfestigkeit, die einen wesentlichen Faktor bei Beschichtungen der beschriebenen Art darstellt.

Demgemäß sieht die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung

30 von dekorativen Schichten auf Glas- oder Glaskeramik-Substraten mittels eines Sol-Gel-Verfahrens vor, wobei anorganische Feststoff-Partikel dem Sol zugegeben werden

und die entstandene Mischung durch Einbrennen unter Ausbildung einer Dekorschicht ausgehärtet wird, wobei als anorganische Feststoff-Partikel nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel und/oder Füllstoffe und Festschmierstoff
5 im Massenverhältnis von 10:1 (10 Teile nicht-plättchenförmige Pigmentpartikel und/oder Füllstoffe zu 1 Teil Festschmierstoff) bis 1:1, bevorzugt von 5:1 (5 Teile nicht-plättchenförmige Pigmentpartikel und/oder Füllstoffe zu 1 Teil Festschmierstoff) bis 1:1, besonders bevorzugt
10 von 3:1 bis 1,5:1 zugegeben werden. Die Pigmentierung der Schicht kann aber auch noch weitere Pigmente enthalten. Vorzugsweise übersteigt ein Anteil weiterer Pigmente, beispielsweise anorganische plättchenförmige Pigmente, aber nicht 15% der Gesamtmasse der Pigmente.

15

Mit dem Verfahren wird ein erfindungsgemäßer Glas- oder Glaskeramik-Artikel mit Dekorbeschichtung erhalten, welcher ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat mit Dekorschicht umfasst, wobei die Dekorschicht ausgehärtetes Sol-Gel-Bindemittel, das ein Metalloxid-Netzwerk bildet, nicht-
20 plättchenförmige Pigment-Partikel und/oder Füllstoffe und Festschmierstoff enthält, wobei das Verhältnis der Gewichtsprozentanteile zwischen nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikeln und/oder Füllstoffen zu Festschmierstoff gleich
25 10:1 bis 1:1, bevorzugt 5:1 bis 1:1 und besonders bevorzugt 3:1 bis 1,5:1 beträgt.

Durch die Mischung von nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikeln und/oder Füllstoffen mit Festschmierstoff in
30 unterschiedlichen Verhältnissen lassen sich unterschiedliche Farbtöne, insbesondere Grau- und Schwarzfarbtöne für Dekorschichten erzeugen, wobei die

- Dekorschichten sehr gute Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Haftfestigkeit zwischen Substrat und aufgebrachtener Dekorschicht sowie der Dichtigkeit gegenüber dem Durchtritt von Fluiden und Gasen, die beim Gebrauch des Glas- oder Glaskeramikartikels entstehen, aufweisen.
- Optional können geringe Mengen anderer Pigmente eingebracht werden, um bestimmte optische Anmutungen oder Farbgebungen zu erzielen.
- Erfindungsgemäß wird unter einer Schicht mit guter Haftfestigkeit verstanden, dass bei einem Klebebandtest in Anlehnung an DIN 58196-6 keine Ablösung der Schicht erfolgt. Es werden dabei unterschiedlich vorkonditionierte Testproben eingesetzt (z.B. nach Einbrennen, nach Wasserdampfbelastung, Abschrecken, o.ä.). Alternativ wird ein Crockmetertest in Anlehnung an DIN 58196-5 durchgeführt, wobei es wiederum zu keiner Ablösung der Schicht kommen soll. Allgemein kann innerhalb des erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereichs der Pigmente eine ausgehärtete Dekorschicht eine Abriebbeständigkeit zumindest gemäß Kategorie 2 nach DIN 58196-6 aufweisen. Eine leichte Polierwirkung durch lokale Glättung der Schicht ist jedoch zulässig.
- Die Kratzfestigkeit wird erfindungsgemäß mittels eines Kratztests mit einer Wolframcarbidspitze mit 0,75 mm Durchmesser und unterschiedlichen Auflagegewichten bestimmt. Eine gute Kratzfestigkeit ist im Sinne der Erfindung dann gegeben, wenn bei einem Auflagegewicht von 500 g kein Schichtabtrag erfolgt.

Ein insbesondere mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
hergestellter Glas- oder Glaskeramik-Artikel mit
Dekorschicht umfaßt ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat mit
einer dekorativen Schicht in verschiedenen Farbtönen,
5 vorzugsweise in texturarmen Grau- oder Schwarztönen, die
zumindest aus einem ausgehärtetes Sol-Gel-Bindemittel mit
anorganischen Feststoff-Partikeln in erfindungsgemäßer
Zusammensetzung besteht und der die oben genannten
Kriterien hinsichtlich Haftfestigkeit, Kratzfestigkeit und
10 Dichtigkeit erfüllt.

Zur Erzeugung eines Grau- oder Schwarztönen der Dekorschicht
eignet sich anorganisches Schwarzpigment, vorzugsweise
CuCr-Spinell als nicht-plättchenförmiges Pigment und
15 Graphit als Festschmierstoff und gegebenenfalls zusätzlich
anorganisches plättchenförmiges Pigment, wobei die Menge
der anorganischen Pigmente einschließlich des
gegebenenfalls vorhandenen plättchenförmigen Pigments so
abgemessen wird, dass der in der Versiegelungsschicht
20 erzeugte Grau- oder Schwarztönen im CIELAB-Farbsystem in
einem die Werte $L = 28$ bis 38 , $a = -0,15$ bis $1,5$, $b = 0,3$
bis $1,5$ umfassenden Bereich liegt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung
25 werden nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel bzw.
anorganische Absorptionspigmente verwendet, die ein
Aspektverhältnis von kleiner als $3:1$, bevorzugt kleiner als
 $2:1$ und insbesondere bevorzugt von kleiner als $1,5:1$
aufweisen.

30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht
vor, dass nicht-plättchenförmige Pigmente (6) verwendet

werden, deren Korngrößen oder im Falle agglomerierter Pigmentpartikel deren Agglomeratgrößen $< 3 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$ und insbesondere bevorzugt $< 1 \mu\text{m}$ sind. Geringe Korn-, beziehungsweise Agglomeratgrößen dieser Pigmente dienen zum
5 einen einer verbesserten Haftfestigkeit, sind aber insbesondere hinsichtlich einer guten Dichtigkeit sinnvoll.

Bei den Pigmentpartikeln ist es weiterhin günstig, solche Pigmente zu verwenden, die besonders gut dispergierbar
10 sind, um eine feine und gleichmäßige Verteilung in der Schicht zu bewirken. Dies macht die Herstellung der Beschichtungszusammensetzung einfacher und erhöht aufgrund der besseren Dispergierbarkeit die Farbtiefe beziehungsweise Farbstärke. Um die Dispergierbarkeit zu
15 verbessern, können die Pigmente dazu vorteilhaft mit einer anorganischen Beschichtung versehen sein. Gut geeignet sind dazu oxidische Beschichtungen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der
20 Erfindung werden als nicht-plättchenförmige Pigmente beschichtete Pigmente eingesetzt wie beispielsweise Schwarzpigmente der Spinelle des Eisens und/oder des Cobalts und/oder des Chroms und/oder des Mangans. Durch ihre Beschichtung lassen sich diese Pigmente besonders
25 leicht in der Sol-Gel-Matrix dispergieren und erzeugen eine sehr hohe Deckkraft. Darüber hinaus kann die Verwendung von gut dispergierten Pigmenten vorteilhaft eine sehr homogene Schichtbildung mit einer geringen Defektrate erzeugen.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden bevorzugt temperaturstabile anorganische, nicht-plättchenförmige Pigmente, die mit einer anorganischen

Beschichtung versehen sind, eingesetzt. Temperaturstabil sind die genannten Pigmente, wenn sie bis zumindest 500°C oder darüber einsetzbar sind. Die Beschichtung der Pigmente kann beispielsweise anorganische nichtoxidische Materialien und/oder oxidische Materialien, beispielsweise SiO₂ und/oder Al₂O₃, umfassen. Die Beschichtung der nicht-plättchenförmigen Pigmente kann beispielsweise eine Schichtdicke von 1 bis 500 nm aufweisen.

10 Ist plättchenförmiges Pigment Teil der Gesamtpigmentierung, umfasst eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung die Verwendung von Glimmer, der beispielsweise mit einem schwarzen Spinell des Eisens und/oder des Cobalts und/oder des Chroms und/oder des Mangans vergütet ist. Der Glimmer
15 kann dabei auch ein synthetischer Glimmer sein.

Unter Festschmierstoffen, vorzugsweise nicht-oxidischen Festschmierstoffen, werden im Sinne der Erfindung Materialien verstanden, die eine sehr geringe
20 Oberflächenenergie aufweisen, die vorzugsweise der des Graphits ähnlich oder geringer als diese ist. Besonders bevorzugt kommen Nicht-Oxide zum Einsatz, deren Oberflächenenergie höchstens 20% oberhalb der Oberflächenenergie von Graphit liegt.

25 Insbesondere hat sich eine Schichtgitterstruktur, beispielsweise eine Graphit-ähnliche Struktur, als vorteilhaft herausgestellt, d.h. ein schichtiger Aufbau der Pigmente, wobei einzelne Schichten untereinander nur mit
30 geringen Bindungskräften verbunden sind, was zur Folge hat, dass solche Stoffe ein gutes Schmierverhalten zeigen. Bedingt durch die Schichtgitterstruktur weisen bevorzugte

Festschmierstoffpartikel typischerweise einen schuppigen Habitus auf. Günstigerweise sind die Partikel dabei auch insgesamt schuppenförmig.

5 Überraschender Weise hat sich gezeigt, dass die Festschmierstoffe, obwohl erfindungsgemäß nur solche mit einer geringen Oberflächenenergie zum Einsatz kommen, ein wichtiger Bestandteil der Dekorschicht sind. Nur eine ausreichende Menge, vorzugsweise etwa 1/3 bis 1/5 der
10 Gesamtmenge der zugegebenen anorganischen Feststoffe, gewährleistet eine gute Haftfestigkeit zwischen Dekorschicht und Substrat.

Neben Graphit zeigen u.a. Bornitrid und viele Sulfide, 15 insbesondere auch Molybdändisulfid diese Eigenschaften und können alternativ eingesetzt werden.

Wird Graphit als Festschmierstoff verwendet, ist es vorteilhaft, wenn dieser Korngrößen zwischen 2 und 50 μm
20 und vorzugsweise zwischen 6 und 20 μm aufweist. Als Partikelgröße wird dabei die größte Querschnittslänge angesetzt. Wird Bornitrid zusätzlich oder anstelle von Graphit verwendet, ist es besonders vorteilhaft, wenn die Partikelgrößen zwischen 1 und 100 μm , vorzugsweise zwischen
25 3 und 30 μm liegen, da ebenso wie beim Graphit die Partikelgröße des zugegebenen Bornitrids großen Einfluß auf die Haftfestigkeit in dem fertigen Glas- oder Glaskeramik-Artikel hat. Zu große Partikel haben dabei schlechte Haftfestigkeiten zur Folge.

30

Im Falle von Graphit als Festschmierstoff hat es sich überdies herausgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen

Verhältnis von Festschmierstoff zu anderen Partikeln eine Schnittmenge gefunden worden ist, die es erlaubt sowohl gute Gebrauchseigenschaften wie Dichtigkeit und Haftfestigkeit zu erzielen, als auch gleichzeitig noch eine touchfähige Beschichtung zu ergeben. Letzteres ist insbesondere hinsichtlich des erzielbaren Schwärzegrades überraschend, da typischerweise graphithaltige schwarze Beschichtungen eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen.

10 Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung werden als Festschmierstoff Graphit und als nicht-plättchenförmige - Partikel Pigmente verwendet, mit denen sich ein Schwarzton erzeugen lässt, dessen Farbton im Lab-Farbraum des CIELAB-Farbsystems durch die folgenden Werte beschrieben ist:

15

L: zwischen 28,0 und 38,0
a: zwischen -0,3 und 1,5
b: zwischen -0,15 und 1,5.

20 Generell zeigen die erfindungsgemäßen Schichten auch eine hohe Farbstabilität unter Temperaturbelastungen, was insbesondere für die Verwendungen der Schichten auf Artikeln, die im Betrieb erhitzt, insbesondere auch ungleichmäßig erhitzt werden wesentlich ist. Dies gilt in
25 besonderem Maße etwa für Glaskeramik-Kochfelder. Es konnte nachgewiesen werden, dass typische Schichten nach einer Erhitzung auf 500°C für 6 Minuten eine Farbänderung DE_{LAB} im Einschichter kleiner 1 zeigten, wobei DE_{LAB} den Abstand der Farborte im Lab-Farbraum kennzeichnet. Ferner konnte
30 nachgewiesen werden, dass typische Dekorschichten mit Versiegelungsschicht nach einer Erhitzung auf 500°C für 6 Minuten eine Farbänderung DE_{LAB} kleiner 3 zeigten. Für

Dekorschichten mit Versiegelungsschicht konnte nachgewiesen werden, dass typische Schichten mit Versiegelungsschicht nach einer Erhitzung auf 300°C für 80 Std. eine Farbänderung DE_{LAB} im Einschichter kleiner 1 zeigten.

5

Für eine besonders bevorzugte Weiterbildung der Erfindung mit einer erfindungsgemäßen Dekorschicht und Versiegelungsschicht konnte nachgewiesen werden, dass diese nach einer maximalen Temperaturbelastung von 390 bis 500°C für 1 bis 10 Minuten bei einer Heizrate von 10 bis 60 s/100 K, die insbesondere bei Induktionskochfeldern auftreten können, keine sichtbare Verfärbung, d.h. eine Farbveränderung $DE_{LAB} < 1$ und bevorzugt $DE_{LAB} < 0,5$ aufweisen.

15

Damit wird sichergestellt, dass auch zwischen Heiss- und Kaltbereich eines Kochfeldes keine erkennbaren oder allenfalls kaum wahrnehmbare Farbdifferenzen entstehen.

20 Wird zusätzlich oder alternativ zu Graphit Bornitrid als Festschmierstoff eingesetzt, lassen sich unterschiedliche Goldtönungen erzeugen. Diese Goldtönungen, insbesondere wenn ein Großteil des Festschmierstoffs aus Bornitrid besteht, sind besonders für Beschichtungen geeignet, die
25 zusammen mit kapazitiven Berührungsschaltern verwendet werden sollen, da Bornitrid, im Gegensatz zu Graphit, nicht elektrisch leitend ist. Es ist darüber hinaus auch möglich, Bornitrid als alleinigen Festschmierstoff einzusetzen.

30 Die Dekorschichten basieren auf einem ausgehärteten Sol-Gel-Bindemittel, das durch Hydrolyse und anschließende Kondensation aus wenigstens einer metallorganischen

Verbindung, bevorzugt einem Silizium-Alkoholat, hergestellt wird. Die Verwendung metallorganischer Verbindungen hat den Vorteil, dass das Sol-Gel-Bindemittel zu einem Metalloxid-Netzwerk, bevorzugt zu einem SiO_2 -Netzwerk, besonders
5 bevorzugt zu einem glasigen Metalloxid-Netzwerk, aushärtet, an das gegebenenfalls noch organische Bestandteile gebunden sein können. Die organischen Reste oder Bestandteile verbessern dabei in vorteilhafter Weise beispielsweise die wasserabweisenden Eigenschaften der Dekorschicht. Besonders
10 gute Erfahrungen wurden bei der gleichzeitigen Verwendung von Tetraethoxysilan und Triethoxymethylsilan zur Herstellung des Sol-Gel-Bindemittels erzielt.

Abgesehen von den beschriebenen grundlegenden Stoffen
15 können dem Sol-Gel-Bindemittel Lösungsmittel und/oder Additive zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform kann mittels zusätzlicher Lösungsmittel und/oder Additive die Rheologie, sowie die Verarbeitungsdauer eingestellt werden.

20 In Versuchen hat sich überraschend gezeigt, dass die weiter oben genannten erfindungsgemäßen Verhältnisse der Gewichtsprozentante zwischen nicht-plättchenförmigen Pigmentpartikeln und/oder Füllstoffen und Festschmierstoff
25 und optional weiteren Effektpigmenten eingehalten werden sollten, da es sonst zur Verschlechterung von zunächst der Dichtigkeit der erzeugten Schicht gegenüber öligen Fluiden und anschließend zu unzureichenden Haftfestigkeiten zwischen Dekorschicht und Substrat kommt.

30 Als Füllstoffe werden kugelförmige Partikel, wie beispielsweise kolloiddisperse SiO_2 -Partikel, bevorzugt. Es

hat sich gezeigt, dass derartige Dekorbeschichtungen deutlich widerstandsfähiger, insbesondere in Hinblick auf ihre Abrieb- und Kratzfestigkeit sind.

- 5 Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn der Füllstoffanteil 40 Gew.-% der Masse des oder der nicht-plättchenförmigen Pigmente in der Beschichtungszusammensetzung nicht übersteigt. Vorzugsweise werden Füllstoffe bestehend aus kolloiddispersen SiO₂-
10 Partikeln und/oder pyrogener Kieselsäure, verwendet, deren Anteil jeweils höchstens 20 Gew.-% der Masse des oder der nicht-plättchenförmigen Pigmente ausmacht. Eine Mischung aus beiden Arten von Füllstoffen, die unterschiedliche Größen haben können, hat sich als besonders vorteilhaft für
15 die Eigenschaften der Dekorschicht und/oder des Substrats, wie etwa dessen Festigkeit, erwiesen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Gewichtsanteil von Pigment und Füllstoffen in der
20 Dekorschicht höher als der Gewichtsanteil des verfestigten und ausgehärteten Sol-Gel-Bindemittels. Bevorzugt beträgt der Anteil von Sol-Gel-Bindemittel in der erzeugten Dekorschicht höchstens 40 Gew.-%, oder sogar nur höchstens 30 Gew.-%. Diese Mischungsverhältnisse wirken sich positiv
25 auf die Porosität und das Gefüge der Dekorschicht aus. Es hat sich gezeigt, dass die Schicht überraschend elastischer wird und so unterschiedliche
Temperaturausdehnungskoeffizienten von Substrat und Dekorschicht ausgeglichen werden können. In der Folge
30 werden das Abplatzen der Dekorschicht und/oder die Entstehung von festigkeitsmindernden Mikrorissen in Dekorschicht oder Substrat vermieden.

Ist das Sol mit den entsprechenden anorganischen Feststoff-
Partikeln versehen worden, wird das gelförmige Sol-Gel-
Bindemittel unter zumindest teilweiser Verflüchtigung von
5 zugesetztem und/oder bei der Reaktion entstandenem
Lösungsmittel erzeugt. Es kann insbesondere den bei der
Hydrolyse entstehenden Alkohol und/oder zugesetzten Alkohol
als Lösungsmittel enthalten. Die Verflüchtigung des/der
Lösungsmittel sollte zumindest teilweise nach dem
10 Aufbringen auf das Substrat erfolgen.

Generell wird ist es möglich, die Mischung, mindestens
umfassend das Sol, nicht-plättchenförmige Pigmente und/oder
Füllstoffe und Festschmierstoff durch Bepinseln, Besprühen
15 oder Tauchen auf das Substrat aufzubringen. In einer
besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung hat das
vorgenannte Gemisch eine pastenförmige Konsistenz, so dass
es als Siebdruckpaste verwendet werden kann. Dabei besteht
die Möglichkeit, die Dekorschicht sowohl vollflächig als
20 auch teilflächig bzw. lateral strukturiert, insbesondere
mittels Siebdruck, aufzubringen. Das teilflächige bzw.
lateral strukturierte Aufbringen hat den Vorteil, dass
mehrere Dekorschichten mit unterschiedlicher
Zusammensetzung und/oder Anmutung und/oder Farbe kombiniert
25 werden können, um auf unterschiedlichen Bereichen des
Substrats unterschiedliche optische Eindrücke
hervorzurufen, beispielsweise um Kochflächen von ihrer
nicht beheizten Umgebung optisch abzuheben.

30 Eine weitere Ausführungsform der Erfindung beinhaltet
Bereiche, wie etwa Fenster für Sensoren oder Displays, die
nicht mit einer Dekorschicht versehen werden.

Durch eine beschleunigte Kondensationsreaktion während des Trocknens bei bevorzugt 100 bis 250°C bildet sich ein amorphes Xerogelnetzwerk mit einem vorzugsweise SiO₂ basierten Metalloxid-Netzwerk. Beim Einbrennen, bei Temperaturen > 350°C, spalten sich organische Restbestandteile wie Alkohol oder aliphatische Gruppen vom amorphen Sol-Gel-Bindemittel unter Bildung des festen Metalloxid-Gerüsts, insbesondere des SiO₂- oder organisch modifizierten SiO₂-Gerüsts, ab. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die beiden Verfahrensschritte des Trocknens und Einbrennens in einem Prozess kombiniert, z.B. unter Verwendung eines Rollenofens.

Vorzugsweise wird die so erzeugte Dekorschicht mit einer versiegelnden Schicht abgedeckt, um die Schichteigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Dichtigkeit gegen flüssige und gasförmige Stoffe, zu optimieren. Die Versiegelungsschicht kann aus dem gleichen Material wie die Dekorschicht bestehen oder auch anders zusammengesetzt sein. Vorzugsweise wird sie jedoch entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren, jedoch ohne Einbrennen bei sehr hohen Temperaturen hergestellt, weist also ebenfalls ein Massenverhältnis von nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikeln und/oder Füllstoffen zu Festschmierstoff im Rahmen des erfindungsgemäßen Bereichs auf. Dementsprechend wird die Versiegelungsschicht mittels eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellt, wobei Dekorpigmente und Füllstoffe dem Sol zugegeben werden und die entstandene Mischung unter Ausbildung der Versiegelungsschicht ausgehärtet wird, wobei nicht-plättchenförmige Pigmente

und/oder Füllstoffe zum Festschmierstoff in einem Verhältnis der Gewichtsprocente von 10:1 bis 1:1, bevorzugt von 5:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1,5:1 zugegeben werden.

5

Im Gegensatz zu der Dekorschicht wird die versiegelnde Schicht nicht eingebrannt; die Aushärtung findet bei Temperaturen von < 300°C, vorzugsweise 100°C bis 250°C statt. Damit bleiben mindestens 5% mehr organische Bestandteile in der Versiegelungsschicht erhalten als in der Dekorschicht, die bei höheren Temperaturen eingebrannt wird. Die zusätzlichen organischen Bestandteile führen u.a. dazu, dass die Versiegelungsschicht besonders flüssigkeitsabweisende Eigenschaften aufweist. Diese Eigenschaften sind besonders in den Randbereichen des erfindungsgemäßen Glas- oder Glaskeramik-Artikels wichtig, da hier mit hoher Wahrscheinlichkeit flüssige oder ölige Substanzen, die im Zuge des Kochens gewöhnlich auf die Herdplatte geraten, eindringen können.

20

Wird die Versiegelungsschicht auch im Heißbereich von beispielsweise Kochflächen aufgetragen, können die organischen Bestandteile auch durch die bestimmungsgemäßen Verwendung der Kochplatte, ähnlich wie bei der Dekorschicht, ausgebrannt werden. Die versiegelnde Wirkung der Versiegelungsschicht wird dann erfindungsgemäß durch die Festschmierstoffe übernommen, die überraschender Weise in diesem Bereich einen ausreichenden Schutz gegen den Durchtritt von Fluiden gewährleisten.

30

Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn Dekor- und Versiegelungsschicht aus den gleichen Edukten

hergestellt werden. Insbesondere kann für beide Schichten dann der selbe Ansatz verwendet werden, was Kosten und Zeit bei der Herstellung reduziert. Das so erzeugte Schichtpaket ist im Allgemeinen besonders dicht gegenüber dem Durchtritt von Fluiden und zeigt eine sehr gute Haftfestigkeit
5 zwischen Substrat und Dekorschicht.

Eine gute Dichtigkeit wird, entsprechend der einwirkenden Stoffe, anhand der folgenden Tests definiert und bezieht
10 sich auf ein Schichtpaket, das eine Dekorschicht und eine Versiegelungsschicht umfasst.

Die Dichtigkeit der Beschichtung gegenüber wässrigen und öligen Medien sowie Reinigungsmitteln wird mittels eines
15 Tropfen-Tests definiert. Ein Tropfen der zu testenden Flüssigkeit wird auf die Unterseitenbeschichtung aufgebracht und Mediums-spezifisch unterschiedlich lange einwirken gelassen. Wassertropfen werden nach 30 Sekunden, Öltropfen nach 24 Stunden, Reinigungsmitteltropfen nach
20 Einwirkung abgewischt. Anschließend wird der Glas-/ Glaskeramik-Artikel von oben durch das Substrat begutachtet. Der Tropfen bzw. der Schatten des Tropfens darf nicht sichtbar sein. Eine Durchdringung der Schicht mit dem aufgebrauchten Medium ist unzulässig. Der
25 Wassertropfen-Test wird darüber hinaus an Proben mit unterschiedlicher Vorkonditionierung durchgeführt: im Anlieferungszustand, nach Temperung, nach Abschrecken, nach Wasserdampfbelastung, usw..

30 Bei einem weiteren Test bezüglich der Dichtigkeit gegenüber öligen Medien wird eine Schnittkante der Beschichtung in Öl gestellt, wobei die Einwirkzeit zwischen einer und fünf

Minuten variiert. Öl darf nicht in der Schicht nach oben kriechen.

Die Dichtigkeit gegenüber Kleber wird bestimmt, indem eine
5 Klebewulst auf die Beschichtung aufgebracht und dort
ausgehärtet wird. Gegebenenfalls werden verschiedene
Temperungen der so präparierten Proben durchgeführt.
Anschließend wird der Glas-/Glaskeramik-Artikel von oben
durch das Substrat hindurch begutachtet. Die Klebewulst
10 bzw. ihr Schatten darf nicht sichtbar sein.

Die Dichtigkeit gegenüber Dichtmaterialien wird analog
ausgeführt, jedoch ohne den Schritt der Aushärtung. Die
Dichtmaterialien bzw. ein Schatten, der aus der Ausgasung
15 der Dichtmaterialien resultiert, darf nicht sichtbar sein.

Im Allgemeinen besteht ein Schichtverbund mit
erfindungsgemäßer Dekorschicht und einer wie oben
beschriebenen Versiegelungsschicht, insbesondere einer
20 Versiegelungsschicht, die wie die Dekorschicht nicht-
plättchenförmige Pigment-Partikel und/oder Füllstoffe und
Festschmierstoff enthält, zumindest einen der vorstehend
genannten Dichtigkeitstests.

25 Die Dekorschicht zeichnet sich durch eine hohe Porosität
aus. Auch ist die Porosität der Dekorschicht im allgemeinen
höher als die einer ebenfalls Sol-Gel-basierten,
entsprechend pigmentierten, aber bei niedrigeren
Temperaturen ausgehärtete Versiegelungsschicht. Sowohl
30 Dekor- als auch Versiegelungsschicht sind im allgemeinen
aber mikroporös mit mittleren Porendurchmessern ermittelt

nach der BJH-Methode anhand der Absorption kleiner 2 nm, insbesondere kleiner 1,5 nm.

5 Wird die innere Oberfläche nach Multi-point-BET-Auswertung mit Stickstoff-Sorption bestimmt, können für die Versiegelungsschicht allgemein Werte von kleiner 50 m²/g gemessen werden. Typische Werte sehr guter Versiegelungsschichten liegen bei 1-30 m²/g. Die Werte der Dekorschicht liegen demgegenüber typischerweise bei über 10 150 m²/g. Die hohe Porosität der Dekorschicht scheint dabei ein Grund für die gute Haftung, auch bei Temperaturbelastung zu sein. An sehr gut haftenden, temperaturbeständigen Dekorschichten wurden Werte von 200-300 m²/g gemessen.

15

Das kumulative adsorptive Porenvolumen gemessen mit der BJH-Methode liegt für typische, wie oben beschriebene Versiegelungsschichten bei unter 0,08 cm³/g. So wurde beispielsweise an einer Versiegelungsschicht mit sehr guten 20 Versiegelungseigenschaften ein Wert von 0,048 cm³/g gemessen. Demgegenüber liegt das kumulative adsorptive Porenvolumen einer gleichartig pigmentierten, erfindungsgemäßen Dekorschicht typischerweise bei über 0,1 cm³/g. So wurde an einer gut haftenden Dekorschicht mit 25 einer Zusammensetzung der anorganischen Feststoff-Partikel, wie sie auch die erfindungsgemäßen Versiegelungsschichten aufweisen, ein kumulatives adsorptives Porenvolumen von 0,18 cm³/g gemessen.

30 Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert. Gleiche und ähnliche Elemente

sind mit den gleichen Bezugszeichen versehen; die Merkmale verschiedener Ausführungsbeispiele können miteinander kombiniert werden.

5 Es zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat mit einer erfindungsgemäß pigmentierten Dekorschicht,

10

Fig. 2 eine Aufsicht auf ein Glaskeramik-Kochfeld, das mit einer erfindungsgemäß pigmentierten Dekorschicht und einer Versiegelungsschicht versehen ist.

15

In Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt durch einen erfindungsgemäßen Glas- oder Glaskeramik-Artikel 1 mit einer Dekorschicht 5 dargestellt. Der Glas- oder Glaskeramik-Artikel 1 umfaßt in diesem Beispiel ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat 2 mit einer Oberseite 3 und einer Unterseite 4. Der Artikel 1 kann insbesondere ein Glaskeramik-Kochfeld sein. Auf einer der Seiten 3 oder 4 ist eine Dekorschicht 5, die eine erfindungsgemäße Zusammensetzung der Feststoff-Partikel aufweist, aufgebracht. Handelt es sich bei dem Artikel 1 um ein Glaskeramik-Kochfeld, so wird die Dekorschicht 5 besonders bevorzugt auf der Unterseite 4 des Kochfelds aufgebracht, um eine Abnutzung der Schicht durch den Gebrauch zu verhindern.

20
25
30

Zur Herstellung der Dekorschicht 5 werden nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel 6 und/oder Füllstoffe 8

und Festschmierstoff 7 mit einem Sol vermischt, die Mischung vorzugsweise mittels Siebdruck als Schicht auf das Substrat 2 aufgetragen und das resultierende gelförmige Sol-Gel-Bindemittel auf dem Glas- oder Glaskeramik-Substrat 5 2 durch Einbrennen ausgehärtet.

Die verwendeten anorganischen Feststoff-Partikel 6, 7, 8 umfassen erfindungsgemäß nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel 6 und/oder Füllstoffe 8 und Festschmierstoff 7, 10 die in einem Massenverhältnis nicht-plättchenförmige Pigmente 6 und/oder Füllstoffe 8 zu Festschmierstoff 7 von 10:1 bis 1:1, bevorzugt von 3:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1,5:1 enthalten sind. Als nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel werden für dunkle 15 Farborte bevorzugt körnige und/oder stängelige und/oder stäbchenförmige Pigmente wie beispielsweise (Cr, Fe)(Ni, Mn)-Spinelle und/oder (Fe, Mn)₂O₃ und/oder (Fe, Mn)(Fe, Mn)O₄ und/oder CuCr₂O₄ und/oder (Ni, Fe)(Cr, Fe)₂O₄ eingesetzt. Um farbige Farborte zu realisieren, können auch 20 CoAl, CoCrAl, CoCrMgTiZnAl, CoNiZnTi, NiSbTi, CrSbTi, FeAlTi-basierte Pigmente eingesetzt werden. Auch werden bevorzugt leicht dispergierbare Pigmente, welche mit einer dünnen, typischerweise weniger als 100 Nanometer dicken anorganischen Beschichtung versehen sind, eingesetzt. Neben 25 den nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikeln 6 können in der Schicht 5 auch noch Füllstoff-Partikel 8 enthalten sein. Es ist auch möglich, dass ausschließlich Füllstoffe 8 und keine nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikel 6 zusammen mit dem Festschmierstoff 7 enthalten sind. Die 30 nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikel 6 und/oder die Füllstoff-Partikel 8 und der Festschmierstoff 7 werden durch ein Sol-Gel-Bindemittel 9 zu einer festen Schicht

verbunden, wobei der Gewichtsanteil der anorganischen Feststoff-Partikel 6, 7, 8 höher als der Gewichtsanteil des verfestigten und ausgehärteten Sol-Gel-Bindemittels ist. Bevorzugt beträgt bei einer wie in Fig. 1 gezeigten Dekorschicht 5 dabei der Anteil von Sol-Gel-Bindemittel 9 höchstens 40 Gew.-%, oder auch nur höchstens 30 Gew.-% der Gesamtmasse der Schicht 5. Durch den hohen Feststoff-Anteil bzw. durch den geringen Anteil von Sol-Gel-Bindemittel bleiben Poren 10 bestehen. Die insgesamt mikro- und/oder mesoporöse Schicht ist vergleichsweise flexibel, so dass Unterschiede der Temperaturexpansionskoeffizienten von Substrat 2 und Dekorschicht 5 ausgeglichen werden können. Als mikroporöse Schichten werden allgemein nach der IUPAC-Definition Schichten verstanden, deren Porendurchmesser im Durchschnitt kleiner 2 Nanometer ist. Bei mesoporösen Schichten liegt gemäß der Definition der IUPAC-Definition der Porendurchmesser im Durchschnitt bei 2 bis 50 Nanometer.

Ein gelförmiges Sol-Gel-Bindemittel, dem die weiter unten beschriebenen unterschiedlichen Pigmentmischungen zugesetzt sind, kann wie folgt dargestellt werden:

Es wird eine Mischung aus Tetraäthoxyorthosilan (TEOS) und Triäthoxymethylsilan (TEMS) hergestellt, wobei Alkohol als Lösungsmittel zugegeben werden kann. Eine wässrige Metalloxid-Dispersion, insbesondere eine SiO₂-Dispersion in Form kolloiddisperser SiO₂-Partikel, wird mit Säure, vorzugsweise Salzsäure oder einer anderen Mineralsäure, wie Schwefelsäure gemischt. Die beiden getrennt hergestellten Mischungen können für eine verbesserte Homogenisierung gerührt werden. Anschließend werden die beiden Mischungen zusammengegeben und vermischt. Vorteilhafterweise läßt man

- diese Mischung, vorzugsweise unter ständigem Rühren, für beispielsweise eine Stunde reifen. Parallel zum Ansatz dieser Mischung können die nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikel und die Festschmierstoff-Partikel abgewogen, der reifenden Mischung zugegeben und dispergiert werden. Die pyrogene Kieselsäure und/oder die kolloiddale SiO₂-Dispersion liefern die kugelförmigen Füllstoffpartikel für die fertige Dekorschicht 5.
- 10 In Abhängigkeit von der vorgesehenen Art des Auftragens auf das Substrat können unterschiedliche Lösungsmittel, Rheologieadditive und andere Zusatzstoffe der Mischung zugegeben werden.
- 15 Das Sol wandelt sich durch Verflüchtigung des Alkohols und durch Polykondensation des hydrolysierten TEOS und TEMS in ein Metalloxid-Xerogelnetzwerk um. Dieser Prozess wird nach dem Auftrag der Mischung auf das Substrat 2 durch Trocknen bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C beschleunigt, so dass sich die aufgetragene Schicht unter Ausbildung des Xerogels verfestigt. Werden beispielsweise TEOS und/oder TEMS als Edukte verwendet, entsteht ein SiO₂-Netzwerk, insbesondere auch ein zumindest teilweise methyl- und ethoxy-substituiertes SiO₂-Netzwerk. Das sich anschließende Einbrennen der getrockneten Schicht bei Temperaturen von vorzugsweise > 350°C schließt die Reaktion zum SiO₂-Netzwerk ab und führt zu einer Verdichtung der so erzeugten Dekorschicht 5.
- 25
- 30 Bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel ist die Dekorschicht 5 mit einer Versiegelungsschicht 11 abgedeckt. Die Versiegelungsschicht 11 kann beispielsweise Silikone

enthalten, um die wasserabweisenden Eigenschaften der Beschichtung zu verbessern. Alternativ oder zusätzlich kann sie aber auch eine SiO₂-basierte Barrierebeschichtung sein. Sie kann durch Sputtern, Aufdampfen, plasmainduzierte chemische Dampfphasenabscheidung oder auch pyrolytische Abscheidung, beispielsweise aus einer Flamme oder Corona aufgebracht werden.

Besonders bevorzugt wird allerdings eine zusätzliche Sol-Gel-Beschichtung aufgebracht, wobei die Versiegelungsschicht 11 die gleiche oder eine ähnliche Zusammensetzung wie die Dekorschicht 5, also ebenfalls Festschmierstoff 7 und nicht-plättchenförmige Pigmentpartikel 6 und/oder Füllstoffe 8 aufweist und insbesondere entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar ist.

Im Folgenden werden Pigment-Zusammensetzungen vorgestellt, die besonders gute Schichteigenschaften einer schwarzen Dekorschicht ermöglichen:

Bevorzugt umfasst eine erfindungsgemäße eingedickte Beschichtungslösung oder Paste 20 bis 30 Gewichtsprozent anorganischer Feststoff-Partikel (Pigmente, Füllstoffe, Festschmierstoff-Partikel), die folgendermaßen aufgeteilt sein können:

40 - 20 Gewichtsprozent des Gesamtgehalts der anorganischen Feststoff-Partikel: anorganisches Feststoffschmiermittel mit Korngrößen im Bereich von 6 bis 30 µm (optimal 32-27%);

- 0-15 Gewichtsprozent des Gesamtgehalts der anorganischen Feststoff-Partikel: plättchenförmige Effektpigmente, wie Glimmer oder Glasflakes (gut geeignet ist plättchenförmiger Glimmer, welcher beispielsweise mit $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ oder
- 5 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ oder $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ vergütet ist), vorzugsweise mit Durchmessern kleiner 200 Mikrometern, besonders bevorzugt kleiner 100 Mikrometern, insbesondere bevorzugt kleiner 60 Mikrometern;
- 10 50-80 Gewichtsprozent des Gesamtgehalts der anorganischen Feststoff-Partikel: anorganische, nicht-plättchenförmige, vorzugsweise temperaturstabile Pigmente mit Korn- oder Agglomeratgrößen $< 10 \mu\text{m}$.
- 15 Als temperaturstabile Pigmente werden in vorstehender Rezeptur dabei solche Pigmente verstanden, welche nach einer Aufheizung auf 500°C keine meßbare Farbortverschiebung aufweisen.
- 20 Die eingedickte Beschichtungslösung wird anschließend mittels eines leistungsstarken Rührers, beispielsweise einem UltraTurraxT50 basic (Hersteller IKA-Werke), ein zweites Mal homogenisiert, um schwer dispergierbare anorganische Feststoff-Partikel 6, 7, 8 besser in der
- 25 Lösung zu verteilen. Hierbei ist ein langsames Erhöhen der Umdrehungsgeschwindigkeit sinnvoll, wobei die Endumdrehungsgeschwindigkeit bei 7000-8000 Umdrehungen pro Minute (Stufe 4-5) liegen kann.
- 30 Die Hinterdruckung der Dekorschicht mit der Versiegelungsschicht 11 kann mit dem gleichen, allerdings zuvor gereinigten, Sieb und den gleichen

Parametereinstellungen für die zuvor aufgebrauchte Dekorschicht 5 erfolgen.

5 Als Dekorschicht 5 kann eine effektpigmentbasierte Sol-Gel-Unterseitenbeschichtung aufgebracht werden, welche zunächst bei 200 °C für 45 Minuten in einem Umluftofen getrocknet und dann bei 400 °C für eine Stunde, ebenfalls in einem Umluftofen, eingebrannt wird.

10 Die zweite, gegebenenfalls schwarze erfindungsgemäße Versiegelungsschicht 11 wird bei 200 °C in einem Umluftofen für 45 Minuten getrocknet.

15 Bevorzugt umfasst eine erfindungsgemäße eingedickte Beschichtungslösung oder Paste 20-30 % Pigmente, die folgendermaßen aufgeteilt sein können:

35-20% anorganisches Feststoffschmiermittel (optimal 32-27%)

20 0-15% Glimmer bzw. Effektpigmente

50-80% anorganische, nicht-plättchenförmige, temperaturstabile Pigmente mit Partikelgrößen <10 µm.

25 Im Gegensatz dazu sind folgende Pigment-Kombinationen nicht vorteilhaft:

30 Hochtemperaturstabiler Ruß (Printex 95 und Printex 60) in Kombination mit Graphit ergibt Versiegelungsschichten mit guten Gebrauchseigenschaften, die sich aber bei

Temperaturen von ≥ 500 °C entfärben. Die Versiegelungsschicht ist darüber hinaus nicht touchfähig.

5 Eine Versiegelungsschicht, die plättchenförmige Pigmente und schwarze Spinell-Pigmente aber keinen Festschmierstoff enthält weist eine schlechte Dichtigkeit und eine schlechte Haftfestigkeit auf.

10 Eine Schicht mit einem deutlich erhöhtem Graphitgehalt erzeugt aufgrund des starken Grautons von Graphit und seiner hohen Farbstärke nur einen sehr grauen, anthrazitfarbenen Farbton. Zudem sind solche Schichten mit einem deutlich gegenüber erfindungsgemäßen Beschichtungen erhöhten Graphitanteil nicht touchfähig.

15 Mithilfe von schwarzem Muskovit, z.B. Black Mica 600, könnte eine Vertiefung des Schwarztönen erreicht werden. Allerdings ist Black Mica 600 nicht temperaturstabil. Temperaturen von 400 °C und darüber führen zu einer
20 Rotverfärbung, weshalb dieses Pigment für die erfindungsgemäßen Versiegelungsschichten nicht verwendet werden sollte.

25 Wird zusätzlich oder alternativ zu Graphit Bornitrid als Festschmierstoff 7 zur Pigmentierung eingesetzt, lassen sich unterschiedlich helle Titan-, Edelstahl-, Gold-, Bronze- und Messing-Tönungen mit einer geringen Textur erzeugen. Diese Tönungen, insbesondere wenn ein Großteil des Festschmierstoffs 7 aus Bornitrid besteht, sind
30 besonders für Beschichtungen geeignet, die zusammen mit kapazitiven Berührungsschaltern verwendet werden sollen, da

Bornitrid, im Gegensatz zu Graphit, nicht elektrisch leitend ist.

In Fig. 2 ist erfindungsgemäß beschichteter Glaskeramik-Artikel 1 in Form eines Glaskeramik-Kochfelds dargestellt. Die mit einer Versiegelungsschicht 11 (nicht dargestellt) versehene Dekorschicht 5 befindet sich auf der Unterseite des Glaskeramik-Kochfelds. Das Kochfeld weist mehrere Heizzonen 12 auf, unter denen die Heizelemente angeordnet sind. Die Heizzonen 12 können beispielsweise durch Dekorschichten 5 unterschiedlicher Grau- und/oder Goldfärbung und/oder Anmutung und/oder Zusammensetzung von der nicht beheizbaren Umgebung 13 abgegrenzt sein. Dies kann beispielsweise eine ästhetische Funktion oder auch eine die Kochzonen 12 kennzeichnende Funktion haben. Vorteilhafter Weise können auch Bereiche ohne Dekorschicht 14 ausgespart sein, so dass diese Bereiche beispielsweise als Sensorfelder und/oder auch für eine Anzeige verwendet werden können.

Die Dekorschicht 5 mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung der anorganischen Feststoff-Partikel 6, 7, 8 ist nicht nur hinreichend temperaturstabil, sondern es hat sich insbesondere gezeigt, dass die Dekorbeschichtung 5 in den heißen Bereichen 12 ihr optisches Erscheinungsbild auch nach langem Betrieb nicht oder zumindest nicht merklich verändert.

Es ist dem Fachmann ersichtlich, dass die Erfindung nicht auf die vorstehend beschriebenen beispielhaften Ausführungsformen beschränkt ist, sondern vielmehr in vielfältiger Weise variiert werden kann. Insbesondere

können die Merkmale der einzelnen Ausführungsbeispiele auch miteinander kombiniert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Glas- oder Glaskeramik-Artikels mit Dekorbeschichtung (1) mittels eines Sol-Gel-Verfahrens, wobei anorganische Feststoff-Partikel (6, 7, 8) dem Sol zugegeben werden, die Mischung aus dem Sol und den anorganischen Feststoffpartikeln (6, 7, 8) auf ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat (2) aufgebracht und durch Einbrennen unter Ausbildung einer Dekorschicht (5) ausgehärtet wird, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Feststoff-Partikel (6, 7, 8) nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel (6) und/oder Füllstoffe (8) und Festschmierstoff (7) zugegeben werden, wobei die Feststoff-Partikel in einem Verhältnis der Gewichtsprocente von nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikeln (6) und/oder Füllstoffen (8) zu Festschmierstoff (7) von 10:1 bis 1:1 zugegeben werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Sol zur Herstellung der Dekorschicht (5) als Festschmierstoff (7) Graphit und/oder Bornitrid und/oder Molybdänsulfid und/oder ein anorganisches Nicht-Oxid und/oder ein Material, das eine geringe Oberflächenenergie aufweist, die höchstens 20% höher ist als die Oberflächenenergie von Graphit, zugegeben wird.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nicht-plättchenförmige Pigmente (6) verwendet werden, die Korn- oder

Agglomeratgrößen $< 3 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$ und insbesondere bevorzugt $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet, dass Graphit als
Festschmierstoff (7) mit einer Korngröße zwischen 6 und
30 μm und/oder Bornitrid als Festschmierstoff (7) mit
einer durchschnittlichen Partikelgröße zwischen 1 und
100 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 20 μm , zugegeben
10 wird.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Sol-Gel-Bindemittel
aus einem wenigstens Tetraethoxysilan und
15 Triethoxymethylsilan enthaltenden Sol hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass dem Sol als nicht-
plättchenförmige Pigment-Partikel (6) (Cr, Fe)(Ni, Mn)-
20 Spinnelle und/oder $(\text{Fe, Mn})_2\text{O}_3$ und/oder $(\text{Fe, Mn})(\text{Fe, Mn})\text{O}_4$ und/oder CuCr_2O_4 und/oder $(\text{Ni, Fe})(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_4$ zugegeben werden.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
25 dadurch gekennzeichnet, dass anorganisches
Schwarzpigment, vorzugsweise CuCr-Spinell als nicht-
plättchenförmiges Pigment (6) und Graphit als
Festschmierstoff (7) und gegebenenfalls zusätzlich
anorganisches plättchenförmiges Pigment verwendet
30 werden und die Menge der anorganischen Pigmente (6, 7)
so abgemessen wird, dass der in der Dekorschicht (5)
erzeugte Schwarzton im CIELAB-Farbsystem in einem die

Werte $L = 28$ bis 38 , $a = -0,15$ bis $1,5$, $b = 0,3$ bis $1,5$ umfassenden Bereich liegt.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet, dass aus wenigstens dem Sol-Gel und den anorganischen Feststoff-Partikeln (6, 7, 8) eine Paste hergestellt und die Paste mit Siebdruck auf das Glas- oder Glaskeramik-Substrat (2) aufbracht wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dekorschicht (5) lateral strukturiert, insbesondere auch nur teilflächig auf das Substrat (2) aufgebracht wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass auf verschiedene Bereiche der Oberfläche des Substrats (2) Pasten unterschiedlicher Zusammensetzung und/oder Anmutung und/oder Farbe aufgebracht werden.
- 20 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die auf das Substrat (2) aufgebrachte Dekorschicht (5) bei 100 bis 250°C getrocknet wird.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die getrocknete Dekorschicht (5) auf dem Substrat (2) bei Temperaturen von mindestens 350°C eingebrannt wird.
- 30 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erzeugte Dekorschicht

(5) mit einer Versiegelungsschicht (11) versiegelt wird, wobei

die Versiegelungsschicht (11) mittels eines Sol-Gel-Verfahrens hergestellt wird, wobei anorganische Feststoff-Partikel (6, 7, 8), umfassend nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel (6) und/oder Füllstoffe (8) sowie Festschmierstoff (7) dem Sol zugegeben werden und die entstandene Mischung unter Ausbildung der Versiegelungsschicht (11) ausgehärtet wird, und wobei

das Verhältnis der Gewichtsprozentanteile von nicht-plättchenförmigen Pigmenten (6) und/oder Füllstoffen (8) zu Festschmierstoff (7) im Bereich von 10:1 bis 1:1, bevorzugt von 5:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1,5:1 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die auf die eingebrannte Dekorschicht (5) aufgebrachte Versiegelungsschicht (11) bei Temperaturen von kleiner als 300°C, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100°C bis 250°C ausgehärtet wird.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Dekor- und Versiegelungsschicht (5, 11) aus den gleichen Edukten erzeugt werden.
16. Glas- oder Glaskeramik-Artikel mit Dekorbeschichtung (1), insbesondere herstellbar mit einem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, umfassend ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat (2) mit Dekorschicht (5), wobei die Dekorschicht (5) ausgehärtetes Sol-Gel-

Bindemittel, welches ein Metalloxid-Netzwerk bildet, bevorzugt ein SiO₂-Netzwerk, anorganische Feststoff-Partikel (6, 7, 8) enthält, dadurch gekennzeichnet, dass

5 als anorganische Feststoff-Partikel (6, 7, 8) nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel (6) und/oder Füllstoffe (8) und Festschmierstoff (7) in einem Verhältnis der Gewichtsprocente von nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikeln (6) und/oder
10 Füllstoffen (8) zu Festschmierstoff (7) zwischen 10:1 bis 1:1 enthalten sind.

17. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
15 die nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikel (6) ein Aspektverhältnis von kleiner 3:1, bevorzugt von kleiner 2:1 und insbesondere bevorzugt von kleiner 1,5:1 aufweisen.

20 18. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikel (6) Korn- oder Agglomeratgrößen $< 3 \mu\text{m}$, bevorzugt $< 2 \mu\text{m}$ und insbesondere bevorzugt $< 1 \mu\text{m}$ aufweisen.

25 19. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das ausgehärtete Sol-Gel-Bindemittel der Dekorschicht (5) als anorganischen Festschmierstoff (7) Graphit
30 und/oder Bornitrid und/oder Molybdänsulfid und/oder ein anorganisches Nicht-Oxid und/oder ein Material, das eine geringe Oberflächenenergie aufweist, die höchstens

20% höher ist als die Oberflächenenergie von Graphit, enthält.

20. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach einem der
5 vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
als Festschmierstoff (7) Graphit-Partikel enthalten
sind, deren Korngröße zwischen 6 und 30 μm liegt
und/oder dass Bornitrid-Partikel mit einer
durchschnittlichen Partikelgröße zwischen 1 und 100 μm ,
10 vorzugsweise zwischen 3 und 20 μm , enthalten sind.
21. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach einem der
vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikel (6)
15 $(\text{Cr}, \text{Fe})(\text{Ni}, \text{Mn})$ -Spinnelle und/oder $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ und/oder
 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}_4$ und/oder CuCr_2O_4 und/oder
 $(\text{Ni}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ enthalten.
22. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach einem der
20 vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Dekorschicht (5) mit einer Versiegelungsschicht
(11) versiegelt ist.
23. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach Anspruch 22,
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelungsschicht
(11) eine ausgehärtete Sol-Gel-Schicht mit
anorganischen Feststoff-Partikeln (6, 7, 8), umfassend
nicht-plättchenförmige Pigment-Partikel (6) und/oder
Füllstoffe (8) und Festschmierstoff (7), wobei die
30 nicht-plättchenförmigen Pigment-Partikel (6) und/oder
die Füllstoffe (8) zum Festschmierstoff (7) in einem
Verhältnis der Gewichtsprozent im Bereich von 10:1 bis

1:1, bevorzugt von 5:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 3:1 bis 1,5:1 enthalten sind.

24. Glas- oder Glaskeramik-Artikel (1) nach einem der
5 vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
die Dekorschicht (5) CuCr-Spinell als nicht-
plättchenförmige Pigment-Partikel (6) und Graphit als
Festschmierstoff (7) enthält und einen Schwarzton
10 aufweist, der im CIELAB-Farbsystem in einem die Werte
 $L = 28$ bis 38 , $a = -0,15$ bis $1,5$, $b = 0,3$ bis $1,5$
umfassenden Bereich liegt und wobei sich bei der
Dekorschicht (5) mit Versiegelungsschicht nach einer
Erhitzung auf 500°C für 6 Minuten eine Farbänderung
15 DE_{LAB} kleiner 3 zeigt.

25. Verwendung eines Glaskeramik-Artikels (1) nach einem
der vorstehenden Ansprüche als Glaskeramik-Kochfeld,
dadurch gekennzeichnet, dass die Dekorschicht (5) auf
20 der Unterseite (3) des Glaskeramik-Substrats (2)
angeordnet ist.

26. Verwendung eines Glaskeramik-Artikels (1) nach Anspruch
25, dadurch gekennzeichnet, dass die Dekorschicht (5)
auch zumindest eine Heizzone (12) des Kochfelds
25 bedeckt.

Fig. 1

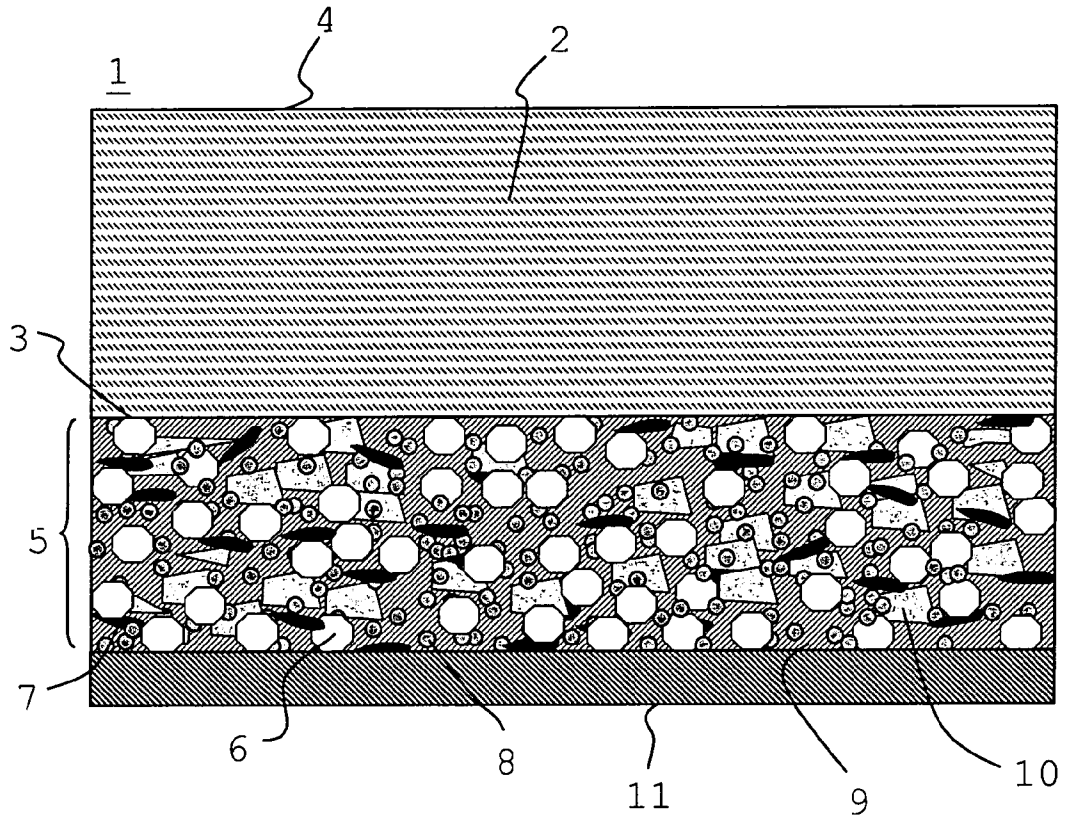
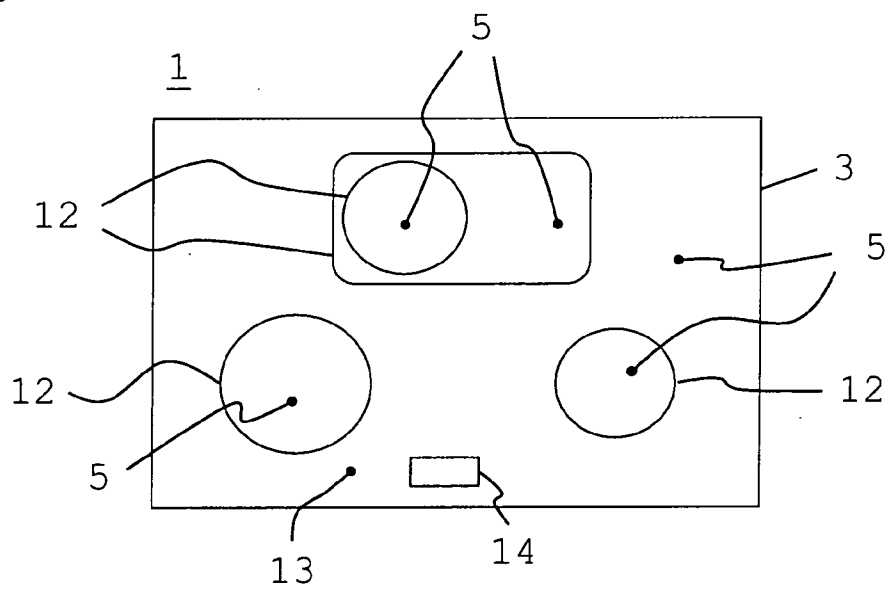


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/009298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C17/00 C03C17/02

According to International Patent Classification,(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-------------------------|
| X | DE 103 26 815 A1 (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH [DE]) 30 December 2004 (2004-12-30) abstract paragraphs [0008], [0010], [0011], [0016], [0047], [0069] - [0071], [0073] | 1-7, 16-21, 24 |
| X | DE 10 2007 010955 A1 (LEIBNIZ INST NEUE MATERIALIEN [DE]) 11 September 2008 (2008-09-11) abstract paragraphs [0011], [0030], [0068], [0039], [0044] claim 2 | 1-2, 5, 7, 16-17, 19 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

| | |
|---|---|
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search 24 March 2010 | Date of mailing of the international search report 31/03/2010 |
|---|---|

| | |
|--|--|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Mertins, Frédéric |
|--|--|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/009298

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|--------------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | DE 10 2005 018246 A1 (SCHOTT AG [DE]) 26 October 2006 (2006-10-26) abstract claims 1-10,17,25 paragraphs [0015], [0019], [0020], [0024], [0025] ----- | 8-15, 22-23, 25-26 |
| Y | KR 2003 0044178 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY [KR]) 9 June 2003 (2003-06-09) abstract claims 1-10 ----- | 8-15, 22-23, 25-26 |
| Y | JP 10 212138 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 11 August 1998 (1998-08-11) abstract paragraphs [0013], [0016], [0023], [0024] ----- | 8-15, 22-23, 25-26 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|---|
| International application No PCT/EP2009/009298 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| DE 10326815 A1 | 30-12-2004 | AT 352593 T CN 1806020 A EP 1633822 A2 WO 2004110671 A2 ES 2279385 T3 JP 2007526834 T KR 20060061298 A US 2006159909 A1 | 15-02-2007 19-07-2006 15-03-2006 23-12-2004 16-08-2007 20-09-2007 07-06-2006 20-07-2006 |
| DE 102007010955 A1 | 11-09-2008 | EP 2125649 A1 WO 2008107113 A1 | 02-12-2009 12-09-2008 |
| DE 102005018246 A1 | 26-10-2006 | CN 101180242 A EP 1871719 A1 WO 2006111359 A1 JP 2008536791 T US 2009233082 A1 | 14-05-2008 02-01-2008 26-10-2006 11-09-2008 17-09-2009 |
| KR 20030044178 A | 09-06-2003 | NONE | |
| JP 10212138 A | 11-08-1998 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/009298

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C03C17/00 C03C17/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C03C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|----------------------|
| X | DE 103 26 815 A1 (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH [DE]) 30. Dezember 2004 (2004-12-30) Zusammenfassung Absätze [0008], [0010], [0011], [0016], [0047], [0069] - [0071], [0073] | 1-7, 16-21,24 |
| X | DE 10 2007 010955 A1 (LEIBNIZ INST NEUE MATERIALIEN [DE]) 11. September 2008 (2008-09-11) Zusammenfassung Absätze [0011], [0030], [0068], [0039], [0044] Anspruch 2 | 1-2,5,7, 16-17,19 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. März 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mertins, Frédéric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/009298

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------------|
| Y | DE 10 2005 018246 A1 (SCHOTT AG [DE]) 26. Oktober 2006 (2006-10-26) Zusammenfassung Ansprüche 1-10, 17, 25 Absätze [0015], [0019], [0020], [0024], [0025] | 8-15, 22-23, 25-26 |
| Y | KR 2003 0044178 A (KOREA INST SCIENCE TECHNOLOGY [KR]) 9. Juni 2003 (2003-06-09) Zusammenfassung Ansprüche 1-10 | 8-15, 22-23, 25-26 |
| Y | JP 10 212138 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD) 11. August 1998 (1998-08-11) Zusammenfassung Absätze [0013], [0016], [0023], [0024] | 8-15, 22-23, 25-26 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/009298

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| DE 10326815 A1 | 30-12-2004 | AT 352593 T CN 1806020 A EP 1633822 A2 WO 2004110671 A2 ES 2279385 T3 JP 2007526834 T KR 20060061298 A US 2006159909 A1 | 15-02-2007 19-07-2006 15-03-2006 23-12-2004 16-08-2007 20-09-2007 07-06-2006 20-07-2006 |
| DE 102007010955 A1 | 11-09-2008 | EP 2125649 A1 WO 2008107113 A1 | 02-12-2009 12-09-2008 |
| DE 102005018246 A1 | 26-10-2006 | CN 101180242 A EP 1871719 A1 WO 2006111359 A1 JP 2008536791 T US 2009233082 A1 | 14-05-2008 02-01-2008 26-10-2006 11-09-2008 17-09-2009 |
| KR 20030044178 A | 09-06-2003 | KEINE | |
| JP 10212138 A | 11-08-1998 | KEINE | |