

(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2010-13348

(P2010-13348A)

(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)
C03C 17/25 (2006.01)	C03C 17/25 A	4G059
C03C 17/34 (2006.01)	C03C 17/34 Z	
F24C 15/10 (2006.01)	F24C 15/10 B	

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L 外国語出願 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2009-158336 (P2009-158336)	(71) 出願人	504299782 ショット アクチエンゲゼルシャフト Schott AG 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 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 弁理士 岡部 正夫
(31) 優先権主張番号	10 2008 031 428.5	(74) 代理人	100094112 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 弁理士 臼井 伸一
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100102808 弁理士 高梨 憲通

最終頁に続く

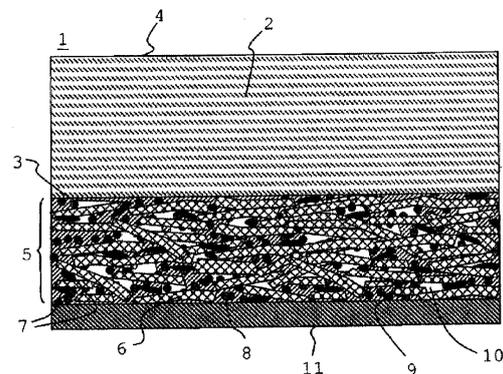
(54) 【発明の名称】 ガラス又はガラスセラミック製品の装飾コーティング

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、良好な層特性を有する、ガラス用の高温安定性装飾コーティングを提供することである。

【解決手段】ゾル-ゲル法によってガラス又はガラスセラミック基体上に装飾層を製造する方法であって、装飾顔料及び充填剤をゾルに添加し、形成される混合物が焼成によって硬化することで、装飾層を形成し、その際、フレーク様顔料粒子6及び固体潤滑剤7を装飾顔料として10:1~1:1、好ましくは5:1~1:1、特に好ましくは3:1~1.5:1の範囲の重量%比で添加する方法が提供される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゾル-ゲル法によってガラス又はガラスセラミック基体(2)上に装飾層(5)を製造する方法であって、装飾顔料(6、7)及び充填剤(8)をゾルに添加し、形成される混合物が焼成によって硬化することで、前記装飾層(5)を形成し、その際、フレーク様顔料粒子(6)及び固体潤滑剤(7)を装飾顔料として10:1~1:1、好ましくは5:1~1:1、特に好ましくは3:1~1.5:1の範囲の重量%比で添加することを特徴とする、方法。

【請求項 2】

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/又は硫化モリブデン及び/又は無機非酸化物(inorganic non-oxide)であり、小さな表面エネルギーを有するもの、好ましくは表面エネルギーがグラファイトの表面エネルギーよりも多くとも20%高いものを、前記装飾層を製造するためにゾルに添加することをさらに特徴とする、請求項1に記載の方法。

10

【請求項 3】

グラファイトが前記固体潤滑剤として用いられる場合、添加するグラファイトの90%が6µm~19µmよりも短い最大断面の長さを有すること、及び/又は、窒化ホウ素が固体潤滑剤として用いられる場合、1µm~100µm、好ましくは3µm~20µmの平均粒径を有する粒子を添加す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。

20

【請求項 4】

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製造されることをさらに特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

フレーク様顔料(6)として、雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレーク及び/又は金属フレーク及び/又はガラスフレーク、特に被覆された雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレーク及び/又は金属フレーク及び/又はガラスフレークをゾルに添加することをさらに特徴とする、請求項1ないし4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ペーストが少なくともゾル-ゲル及び顔料(6、7)から製造され、該ペーストが前記ガラス又はガラスセラミック基体にセリグラフィによって塗布されることをさらに特徴とする、請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7】

水平構造化した(laterally structured)前記装飾層が、前記基体に、特に該基体の一部にのみ塗布されることをさらに特徴とする、請求項1~6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

異なる組成及び/又は美的外観及び/又は色のペーストが、前記基体の表面のいくつかの異なる領域に塗布されることをさらに特徴とする、請求項7に記載の方法。

40

【請求項 9】

前記基体に導入される前記層が100~250で乾燥されることをさらに特徴とする、請求項1~8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記乾燥した層が、前記基体上に少なくとも350の温度で焼成されることをさらに特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

製造される前記修飾層(5)が別の層(11)によりシールされ、ここでは、該シールする層がゾル-ゲル法によって製造され、その際、装飾顔料及び充填剤をゾルに添加し、形成される混合物が硬化することで前記シール層を形成し、さらにその際、フレーク様顔

50

料及び固定潤滑剤を、10 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは5 : 1 ~ 1 : 1、特に好ましくは3 : 1 ~ 1 . 5 : 1の重量比で添加することをさらに特徴とする、請求項1 ~ 10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記焼成した装飾層(5)上に導入される前記シール層が、300 未満、好ましくは100 ~ 250 の温度で硬化されることをさらに特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記装飾層及び前記シール層が同じ抽出物から製造されることをさらに特徴とする、請求項1 ~ 12のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項14】

特に、請求項1 ~ 13のいずれか一項に記載の方法により製造可能な、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製品(1)であって、装飾層(5)を有するガラス又はガラスセラミック基体(2)を備え、該装飾層(5)は、硬化したゾルーゲル結合剤を含有し、該結合剤が金属酸化物網状構造、装飾顔料(6、7)、及び任意に充填剤(8)を形成し、その際、装飾顔料として、フレーク様顔料粒子(6)及び固体潤滑剤(7)は該フレーク様顔料粒子(6)と該固体潤滑剤(7)との重量%比が10 : 1 ~ 1 : 1、好ましくは5 : 1 ~ 1 : 1、特に好ましくは3 : 1 ~ 1 . 5 : 1に等しいことを特徴とする、ガラス又はガラスセラミック製品。

【請求項15】

前記フレーク様顔料の最大断面の平均長さが、前記装飾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の比であることをさらに特徴とする、請求項14に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

20

【請求項16】

前記フレーク様顔料が、少なくとも3 : 1のアスペクト比を有し、該フレーク様顔料の前記最大断面の長さが平均して5 µm ~ 120 µm、好ましくは10 µm ~ 60 µmであることをさらに特徴とする、請求項14又は15に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

【請求項17】

前記装飾層の前記硬化したゾル-ゲル結合剤が、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/又は硫化モリブデン及び/又は無機非酸化物であり、小さな表面エネルギーを有するもの、好ましくは表面エネルギーがグラファイトの表面エネルギーよりも多くとも20%高いものを含有することをさらに特徴とする、請求項14 ~ 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製品。

30

【請求項18】

前記固体潤滑剤として、その90%が好ましくは6 µm ~ 19 µmよりも短い最大断面の長さを有する前記グラファイト粒子を含有すること、及び/又は1 µm ~ 100 µm、好ましくは3 µm ~ 20 µmの平均粒径を有する前記窒化ホウ素粒子を含有することをさらに特徴とする、請求項14 ~ 17のいずれか一項に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

40

【請求項19】

前記フレーク様顔料の前記平均最大断面が双峰性分布を有し、最大値が好ましくは、用いる上部断面領域及び下部断面領域にあることをさらに特徴とする、請求項14 ~ 18のいずれか一項に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

【請求項20】

ガラス又はガラスセラミック製品(1)であって、前記フレーク様顔料(6)が、雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレーク及び/又は金属フレーク及び/又はガラスフレーク、特に被覆された雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレーク及び/又は金属フレーク及び/又はガラスフレーク、及び/又はTiO₂及び/又は酸化コバルト及び/又は酸化鉄で被覆されたフレーク様顔料を含有することをさらに特徴とする、請求項14 ~ 1

50

9のいずれか一項に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

【請求項21】

ガラス又はガラスセラミック製品(1)であって、前記装飾層(5)が別の層(11)によりシールされることをさらに特徴とする、請求項14~20のいずれか一項に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

【請求項22】

ガラス又はガラスセラミック製品(1)であって、前記シール層が、フレーク様顔料、固体潤滑剤、及び充填剤を含有する硬化したゾル-ゲル層を含み、フレーク様顔料粒子及び固体潤滑剤は、10:1~1:1、好ましくは5:1~1:1、特に好ましくは3:1~1.5:1の範囲の重量%比で存在することをさらに特徴とする、請求項21に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

10

【請求項23】

前記装飾層(5)が固体潤滑剤としてグラファイトを含み、CIELAB色システムにおいて $L = 85 \sim 30$ 、 $a = -8 \sim +8$ 、 $b = -8 \sim +8$ を含む範囲にある灰色相を有することをさらに特徴とする、請求項14~22のいずれか一項に記載のガラス又はガラスセラミック製品。

【請求項24】

前記装飾層(5)が前記ガラスセラミック基体(2)の前記下面(3)に配置されることをさらに特徴とする、請求項14~23のいずれか一項に記載のガラスセラミック製品(1)を含む、ガラスセラミック製調理用レンジ上面。

20

【請求項25】

前記装飾層(5)はまた、前記調理用レンジ上面の少なくとも1つの加熱ゾーン(12)を覆うことをさらに特徴とする、請求項23又は24に記載のガラスセラミック製調理用レンジ上面。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は包括的に、ガラス又はガラスセラミック製品上の装飾コーティングに関し、特に、熱的ストレス、機械的ストレス、及び化学的ストレスを受けるコーティングのための、異なる色相を作り出すための方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ガラス、特にガラスセラミック製品は、例えば調理用レンジ上面の部材として、高温環境中で用いられることが多い。使用する装飾コーティングには材料の温度安定性についての高度な要件が課される。しかしながら、他の要因、例えば、接着強度及び耐引掻き、並びに製品が使用されたときに生じ得る流体及びガスの浸透に対する不透過性、また、システムによって生じる要因等も同時に考慮せねばならない。例えばガラスセラミック製調理用レンジ上面用の下面コーティングとして使用する、装飾層又はシール層の不透過性が、これらの製品の製造にとって重要な判断基準であるが、その理由は、使用時に不透過性が欠如していると、ガラス又はガラスセラミック基体に対する光学変化(損傷を含む)が生じる可能性があるためである。

40

【0003】

接着強度は、例えば調理用レンジ上面の下面コーティングにおいて特に決定的な役割も果たし、着色物質の組成に関して重要である。したがって、家電製造業者は、結合剤/調理用レンジ上面システムの接着強度にも特別な要件を課しており、この要件は調理用レンジ上面の装飾下面コーティングによっても果たされねばならない。特に、基体から下面コーティングが剥離することがないようにせねばならない。調理用レンジ上面の内蔵電子機器の部材によりガラスセラミックの下面が磨耗又は引掻きを受ける可能性があり、そのため、下面に被覆されている調理用表面の場合では下面コーティングが直接影響を受ける。さらに、製造されるコーティングは液体物質及び例えば食料品中に見られる油含有物質に

50

対し不透過性であるべきである。調理用レンジ上面システムそのものによって生じる特別な物質も見られる場合があるが、このような物質は被覆されたガラス又はガラスセラミック製品にいかなる悪影響も及ぼしてはならない。例えばガス加熱ガラスセラミック製調理用レンジ上面の場合、ガス燃焼の際に水と一緒に生じる酸化イオウが酸に変わり、この酸が基体及び装飾層の双方を攻撃する可能性があると考えられる。

【0004】

例えば下面コーティングとして使用するための、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の着色層が、バルク着色 (volume-colored) されていない透明なガラス/ガラスセラミック製品上に直接導入される。この第1の層は通常、ある程度の接着強度及び耐引掻性を有する。しかしながら、特に液体又はガス媒体の浸透に対する不透過性が下面コーティング調理用レンジ上面の分野における高度な要件に対して不十分であることが多い。ゆえに、大部分は二層構築が選択されており、装飾コーティングには別のシール層が設けられる。

10

【0005】

好ましくは着色又はコロイド染色された機能性ガラス質層を支持体上に製造する方法が特許文献1から既知である。機能性ガラス質層は、例えばゾル-ゲル法に基づき、加水分解性シラン、有機シラン、及び任意でガラス形成成分の化合物、並びに分子分散性又はナノスケールの機能性担体からの加水分解及び縮合によって製造される。着色成分として以下が挙げられている：温度安定な染料及び顔料 (例えば煤顔料 (soot pigments))、金属酸化物 (例えば TiO_2) 又は非金属酸化物、着色性金属イオン、還元条件下で反応して金属コロイドを生じる金属コロイド又は金属化合物コロイド、及び金属イオン。これらの成分の混合物から成るコーティングが支持体に付与され、熱により高密度化されてガラス質の層を形成する。したがって、各回に添加すべき機能性担体の量は、製造すべきコーティングの所望される機能的特性、例えば、所望される着色度又は不透明度に応じて調整される。この方法を用いて、金属、ガラス及びセラミックの表面上で、高い熱的、機械的及び化学的安定性を有する、クラックのないコーティングを製造することができる。

20

【0006】

特許文献2は、プリントペーストが基板に画像様に施与され、熱処理 (好ましくは $400 \sim 800$) により高密度化される、プリント基板 (imprinted substrate) の製造方法を記載している。この方法は、伝導性プリントペースト、特に例えば伝導性トラック等の伝導性部材を有するプリント基板のための伝導性スクリーンプリント又はセリグラフィ (serigraphy: シルクスクリーン印刷) ペーストの製造に適している。プリントペーストは、ポリオルガノシロキサンを基礎にし、ゾル-ゲル法により得られるマトリックス形成縮合体を有し、且つ1つ又は複数の着色、発光、伝導性及び/又は触媒的活性充填剤を有する。任意の熱安定性材料、好ましくはセラミック、ガラスセラミック及びガラスを基板として使用することができる。熱安定性材料のための要件は、この方法の過程における熱処理に起因する。

30

【0007】

特許文献3は、作業の際に高い熱負荷に晒される、色付与性顔料によって有機/無機の網状構造で視覚的に密に着色された高温安定なコーティングを全面又は面の一部にわたって有する、透明無色なガラス/ガラスセラミックパネル (plate) に言及している。この場合では、無機網状構造は好ましくは、ゾル-ゲル層によって形成され、着色顔料及び充填材粒子が所定の質量比で導入される。顔料/ゾルの混合比は通常、重量に関して1:1であり、十分な被覆のための顔料の場合では比率を20重量%へと減じることが可能である。考えられる顔料として、スピネルを基材とする顔料、酸化物顔料、及びジルコニウムを基材とする顔料、並びに光輝顔料が挙げられる。得られた混合物は、ガラス/ガラスセラミックパネル上に塗料コーティングとして熱条件下で付与され、このコーティングは塗料層とコーティング面との融解反応をもたらさない。すなわち、比較的低い温度で焼き付けられる。さらに、油及び水非透過性である別の外側目止め層が、好ましくは、製造される装飾層の表面上に付与される。この発明の方法によって製造される層はまた、調理面の

40

50

連続使用下で生じる温度（例えば700、10時間）であっても、基体への層の十分な接着強度を有する。

【0008】

所与の従来技術が示すように、大きな色空間スペクトルの達成は基本的に、ゾル-ゲルに基づき顔料着色層（pigmented layers）の製造において可能であり、これは、利用可能な高温安定性顔料によってのみ制限されるようである。しかしながら、実施面では、多くの試験において、層特性が劇的に、用いる顔料着色に応じて決まることが示されている。驚くべきことに、特に、ガラスセラミック製品の高品質コーティングが、層が高温で長時間安定であり、機械的に及び化学的にストレスを加えることができる限りにおいて重要であることが示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0729442号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第1218202号明細書

【特許文献3】独国特許出願公開第10355160号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、基体とコーティングとの間の接着強度、流体及びガスの浸透に対する不透過性、並びに耐引掻性に関して優れた層特性を有する、ガラス、特にガラスセラミック用の高温安定性の装飾コーティングを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

この目的は、ゾル-ゲル法によってガラス又はガラスセラミック基体上に装飾層を製造する方法であって、装飾顔料及び充填剤をゾルに添加し、形成される混合物が焼成によって硬化し、装飾層の形成を伴い、該方法は、フレーク様顔料粒子及び固体潤滑剤を装飾顔料として10:1~1:1、好ましくは5:1~1:1、特に好ましくは3:1~1.5:1の範囲の重量%比で添加することを含む、方法によって達成される。

【0012】

驚くべきことに、上記に挙げた判定基準は、顔料組成といくつかの異なる特定の顔料成分の比とに大きく依存して決まることが分かった。最適比から外れると、特に接着強度及び不透過性に関して、層特性が過剰比によって（over-proportional）劣化する。

30

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明による顔料着色装飾層を有するガラス又はガラスセラミック基体の概略的断面図である。

【図2】本発明による顔料着色装飾層及びシール層が設けられた、ガラスセラミック製調理用レンジ上面を上から見た図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0014】

ガラス及びガラスセラミック基体のための本発明による装飾層は、ゾル-ゲル法によって製造され、装飾顔料としてのフレーク様顔料粒子と、無機、好ましくは非酸化物固体潤滑剤とを特定の重量%比で含有する。したがって、フレーク様顔料粒子（重量%）：固体潤滑剤（重量%）の比は、10:1~1:1、好ましくは5:1~1:1、特に好ましくは3:1~1.5:1の範囲にある。固体潤滑剤を特に上記に示した重量%比で使用することが、油性及び水性流体に対する装飾層の接着強度及び不透過性に対して非常に有利であることが実証されている。驚くべきことに、他の組成比では、不透過性に対してだけでなく、特に、記載するタイプのコーティングのために不可欠な要因である接着強度に対しても特性に乏しいことが明らかである。

50

【0015】

したがって、本発明は、ゾル-ゲル法によってガラス又はガラスセラミック基体上に装飾層を製造する方法であって、装飾顔料及び充填剤をゾルに添加し、形成される混合物を焼成によって硬化し、装飾層の形成を伴い、その場合、装飾顔料としてのフレーク様顔料粒子及び固体潤滑剤を10:1(10量部のフレーク様顔料粒子対1量部の固体潤滑剤)~1:1、好ましくは5:1(5量部のフレーク様顔料粒子対1量部の固体潤滑剤)~1:1、特に好ましくは3:1~1.5:1の質量比で添加する、方法を提供する。しかしながら、層の顔料着色はさらなる顔料を含有してもよい。ただし、さらなる顔料の割合は好ましくは顔料の総質量の15%を超えない。

【0016】

本方法を用いれば、本発明によ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製品であって、装飾層を有するガラス又はガラスセラミック基体を備え、該装飾層は金属酸化物網状構造を形成する硬化したゾル-ゲル結合剤、装飾顔料、固体潤滑剤、及び必要であれば充填剤を含有し、フレーク様顔料粒子と固体潤滑剤との重量%比は10:1~1:1、好ましくは5:1~1:1、特に好ましくは3:1~1.5:1に等しい、ガラス又はガラスセラミック製品が得られる。

【0017】

装飾層用の様々な色合い、特に灰色及び金色の色相を、フレーク様顔料粒子及び固体潤滑剤を異なる比で混合することによって製造することができ、装飾層は特に基体と塗布される装飾層との間の接着強度に対して、並びに流体及びガスの浸透(ガラス又はガラスセラミック製品を用いる場合に生じる)に対する不透過性に対して非常に優れた特性を有する。任意に、特定の光学的美的外観又は色合いを得るために少量の他の顔料を導入することができる。より多い量の他の顔料を添加すると、上記に挙げた層特性、特に接着強度及び不透過性(例えば調理用プレートの下面コーティングにとって重要である)が急速に劣化する。

【0018】

本発明によれば、優れた接着強度を有する層とは、層がDIN(ドイツ工業規格)58196-6に従った接着テープ(adhesive tape:粘着テープ)試験において剥離しないことを意味すると理解される。この場合では、異なる事前条件付き試験サンプルを用いる(例えば、焼成後、蒸気負荷、チリング若しくはクエンチング、又は他の条件の後)。代替的に、DIN58196-5に従った摩擦試験機試験(crockmeter test)を行い、その場合も同様に層の剥離が見られることがなくてもよい。一般に、硬化した装飾層は、本発明による顔料の組成範囲内でDIN58196-6の種別2に少なくとも等しい耐ストリップ性を有することができる。ただし、層の局部平滑化による若干の研磨作用は許容される。

【0019】

本発明において、耐引掻性は、0.75mm直径及び異なる支持重量を有するタングステンカーバイドチップによる引掻試験によって判定される。本発明の意味における優れた耐引掻性は、500gの支持重量で層を磨耗することがない限り達成される。

【0020】

本発明による方法を用いて製造される装飾層を有するガラス又はガラスセラミック製品は特に、異なる色相、好ましくは灰色相又は金色相の装飾層を有するガラス又はガラスセラミック基体を含み、該装飾層は、本発明による組成物の装飾顔料を有する少なくとも1つの硬化したゾル-ゲル結合剤、及び任意の充填剤から成り、接着強度、耐引掻性、及び不透過性に対する上記に挙げた判定基準を満たす。

【0021】

装飾層の乾燥層厚に対する最大断面の平均長さが10:1~1:3、好ましくは8:1~1:1、特に好ましくは6:1~2:1の比にあるフレーク様顔料を使用することが、不透過性に対してだけでなく製造される装飾層の光学的美的外観に対しても特に有益である。直径が明らかに装飾層の層厚よりも大きいフレーク様顔料を使用することにより、顔

10

20

30

40

50

料が基本的に基体表面に対して平行に配向されているが、いずれの場合も垂直ではない状況もたらされる。この配向は有益には、装飾層の不透過性をさらに強化する。さらに、かかる配向は装飾層の金属効果の強化につながる。

【0022】

本発明の別の有益な実施形態では、少なくとも3:1のアスペクト比を有すると共に最大断面の平均長さが $5\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ にあるフレーク様顔料粒子を用いる。上記に挙げたフレーク様顔料の大きさの範囲は、一方では、特に優れた不透過性効果を達成するという理由から可能な限り大きなフレークが用いられるべきであるという要件に起因するが、他方では、その粒径であれば加工性が困難又は不可能とならないということに起因する。装飾層は、例えばセリグラフィを介して導入される場合、顔料は、その一部が篩によって捕捉されるため、用いる篩のメッシュサイズの範囲の大きさ又はそれよりも大きな大きさを有する場合は有用ではない。その場合、装飾層が所望される量の顔料を含有しなくなるものの他、篩が捕捉したフレーク様顔料を除去せねばならないため、頻繁に機械を止めなければならなくなる。

10

【0023】

特に好ましい実施形態では、平均最大断面が双峰分布を示すフレーク様顔料が用いられ、その場合、好ましくは用いる上部断面領域及び下部断面領域に最大値がある。この構造はまた、一方では、大きなフレーク様顔料による装飾層の不透過性効果を強化するため、他方では、装飾層と基体との接着強度(小さなフレーク様断片によって強化される)にも確実な効果を有するため、特に有益である。

20

【0024】

本発明の意味における、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と同様であるか又はこれよりも小さい、非常に低い表面エネルギーを有する顔料であることを理解されたい。表面エネルギーがグラファイトの表面エネルギーよりも多くとも20%高い非酸化物が使用に特に好ましい。

【0025】

特に、層格子構造(layer lattice structure)、例えばグラファイト様構造、すなわち、顔料の層構造(ここでは、個々の層が小さな結合力だけで互いに重なって接合されるため、優れた潤滑挙動を示す)が有益であることが示されている。層格子構造により、好適な固体潤滑剤粒子は典型的に鱗片状の美的外観である。好都合な方法では、この場合の粒子は全体的に鱗片状である。

30

【0026】

驚くべきことに、固体潤滑剤は、低い表面エネルギーを有するものだけが本発明により用いられるとしても、装飾層の重要な成分であることが示されている。十分な量、好ましくは添加すべき顔料の約 $1/3 \sim 1/5$ がありさえすれば、装飾層と基体との間に優れた接着強度を確保することができる。

【0027】

グラファイトの他に、特に窒化ホウ素及び多くの硫化物、特に二硫化モリブデンがこれらの特性を示すため、これらを代替的に用いてもよい。

【0028】

グラファイトを固体潤滑剤顔料として用いる場合、その最大90%(=D90値)が $2\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の範囲の値よりも小さい、好ましくは $6\mu\text{m} \sim 19\mu\text{m}$ の範囲の値よりも小さい粒径を有することが有益である。この場合では、最大断面の長さを粒径として用いる。グラファイトに加えて又はグラファイトの代わりに窒化ホウ素を用いる場合、グラファイトの場合におけるように、添加する窒化ホウ素の粒径が仕上げガラス又はガラスセラミック製品の接着強度に大きな影響を及ぼすため、粒径が $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ にある場合が特に有益である。結果として、大きすぎる粒径は接着強度が乏しい。

40

【0029】

グラファイトを固体潤滑剤として用いる場合、特に装飾性のある異なる灰色の色相は、

50

本発明による重量%比内でグラファイト含量を変えることによって作り出すことができる。本発明による方法のゾル-ゲル色を用いて生成され得る色相の関連範囲は、以下の値：

L : 85 ~ 30

a : -8 ~ +8

b : -8 ~ +8

によって、Color Space Lab CIELAB色システムに示されている。

【0030】

顔料着色のために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替として窒化ホウ素を用いる場合、異なる金色の色相が生成され得る。これらの金色の色相は、特に固体潤滑剤の大部分が窒化ホウ素から成る場合、グラファイトとは対照的に窒化ホウ素には導電性がないため、容量接触スイッチと共に用いるコーティングに特に適している。さらに、単独の固体潤滑剤として窒化ホウ素を使用することも可能である。

10

【0031】

概して、本発明による層はまた、高温負荷下で高い色安定性を示すため、動作の際に加熱され、特に不均一に加熱される製品上への層の塗布に適用される。これは特に、ガラスセラミック製調理用レンジ上面に適用される。500 に6分間加熱した後、典型的な層は2よりも小さい色替DLABを示したことが示され得る。ここで、DLABは、Lab Color Spaceの色位置の距離を示す。したがって、いずれの場合も、調理用レンジ上面の高温領域と低温領域との間に色の差があったとしても認識することができないか、ほとんど知覚することはできない。

20

【0032】

装飾層は、硬化したゾル-ゲル結合剤を基礎とし、少なくとも1つの有機金属化合物、好ましくはシリコンアルコキシドの加水分解とそれに次ぐ縮合によって製造される。有機金属化合物の使用は、ゾル-ゲル結合剤が硬化して金属酸化物網状構造、好ましくはSiO₂網状構造、特に好ましくはガラス金属酸化物網状構造になり、これに有機成分が任意に結合し得るという利点を有する。ここでは、有機残基又は成分は例えば装飾層の撥水性を有益に改善する。ゾル-ゲル結合剤を製造するために、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同時使用する場合に特に優れた能力を達成することができる。

【0033】

記載した基本的な物質とは別に、充填剤及び/又は溶媒及び/又は添加剤をゾル-ゲル結合剤に添加することができる。好ましい実施形態では、レオロジー及び処理時間をさらなる溶媒及び/又は添加剤によって調整することができる。

30

【0034】

好ましい実施形態では、フレーク様顔料は雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレーク及び/又は金属フレーク及び/又はガラスフレーク、特に好ましくは、TiO₂で被覆することができる、被覆された雲母フレーク及び/又は金属フレークを含む。光学的に望ましい金属効果、又は例えば金属効果の美的外観又は例えば艶消し鋼の印象をこれらの顔料によって作り出すことができる。TiO₂被覆されたフレーク様顔料の他に、少量の他の効果顔料、例えばFe₂O₃又はSnO₂被覆されたフレーク様顔料、又はTiO₂及びFe₂O₃又は他の酸化物の混合物で顔料(pigmentation)の総量の好ましくは最大6重量%を被覆されたフレーク様顔料を添加することができる。

40

【0035】

驚くべきことに、試験において、フレーク様顔料と固体潤滑剤と、任意のさらなる効果顔料との本発明による上記に挙げた重量%比は維持すべきであることが示されている。この理由は、そうでなければ、まず油性流体に対する製造された層の不透過性に劣化が生じ、その後装飾層と基体との接着強度が不十分となるためである。他の効果顔料の量が過剰的に多いと、特に、装飾層の不透過性及び接着強度に非常な悪影響を及ぼす。充填剤としては球状粒子が好ましい。小さな球状粒子を形成する発熱性珪酸、及び/又はコロイド分散SiO₂粒子を含有することが有益である。充填剤としての球状粒子は、フレーク様顔料が基体の表面に主に平行に配向するという効果を有し、そのため若干粗化した又は艶

50

消した金属の現象をもたらす。さらに、かかる装飾コーティングは明らかに、特に耐摩耗性及び耐引掻性に対してより耐性があることが示される。

【0036】

充填剤の比率がコーティング組成の1つ又は複数のフレーク様顔料の質量の40重量%を超えない限り特に優れた成果が達成される。好ましくはコロイド分散 SiO_2 粒子及び/又は発熱性珪酸から成る充填剤を用い、それらの比率はそれぞれ1つ又は複数のフレーク様顔料の質量の多くとも20重量%を形成する。異なるサイズを有し得る2つのタイプの充填剤の混合物が、装飾層及び/又は基体の特性、例えばその強度等に対して特に有益であることが示されている。

【0037】

特に好ましい実施形態では、装飾層中の顔料及び充填剤の重量比率は、固化及び硬化したゾル-ゲル結合剤の重量比率よりも高い。製造される装飾層中のゾル-ゲル結合剤の比率は、多くとも40重量%又は多くともたったの30重量%となることが好ましい。これらの混合比は、装飾層の気孔率及び構造と正の相関を示す。驚くべきことに、この層はより弾性があり、したがって、基体及び装飾層の異なる温度膨張係数を平衡に保つことができることが示されている。結果として、装飾層の分離、及び/又は強度を低減する微小クラックの形成が装飾層又は基体において回避される。

【0038】

示した顔料及び充填剤がゾルに提供される場合、ゲル状ゾル-ゲル結合剤は、添加された且つ/又は反応の際に生じた溶媒の少なくとも部分的な蒸発によって製造される。特に、このゾル-ゲル結合剤は、加水分解の際に生じるアルコール及び/又は溶媒として添加されたアルコールを含有し得る。溶媒(複数可)の蒸発は基体への導入後に少なくとも部分的に生じるべきである。

【0039】

概して、基体上に塗装、噴霧、又は浸漬によって、少なくともゾル、顔料、及び充填剤を含む混合物を導入することが可能である。特に、本発明の好ましい向上では、上記に挙げた混合物がペースト様の稠度を有し、そのため、セリグラフィペーストとして用いることができる。この場合では、特にセリグラフィによって、装飾層を表面全体及び表面の一部にわたって又は水平構造化様に装飾層を導入する可能性がある。表面の一部にわたる又は水平構造化様の塗布は、基体の異なる領域に異なる光学的印象を引き出すために、例えば少なくとも1つの調理用表面をその周囲から目立たせるために、異なる組成及び/又は美的外観及び/又は色を有する複数の装飾層を組み合わせることができるという利点を有する。

【0040】

本発明の別の実施形態は、装飾層が設けられていない、センサ又はディスプレイ用の窓等の領域を含む。

【0041】

好ましくは100 ~ 250 での乾燥中の加速された縮合反応により、ゲルが金属酸化物網状構造を有して形成する。350 を上回る温度での焼成時に、水及び/又はアルコールがゲル状ゾル-ゲル結合剤から除去され、固体金属酸化物フレームワーク、特に SiO_2 又は有機変性 SiO_2 フレームワークの形成を伴う。特に好ましい実施形態では、例えば回転式炉(roller oven)の使用により、乾燥及び焼成の2つの方法工程を1つのプロセスに組み合わせる。

【0042】

このようにして製造される装飾層は、特に液体及びガス物質に対する不透過性に対する層特性を最適にするためにシール層で覆われることが好ましい。シール層は、装飾層と同じ材料から構成されてもよく、又は他の方法で構成されてもよい。しかしながら、好ましくは、本発明による方法に対応して、ただし非常な高温での焼成なく製造される場合もまた、本発明による範囲のフレーク様顔料対グラファイトの質量比を有する。これに従って、シール層がゾル-ゲル法によって製造され、その場合、装飾顔料及び充填剤をゾルに添

10

20

30

40

50

加し、形成される混合物が硬化し、シール層の形成を伴うが、フレーク様顔料及び固体潤滑剤を10：1～1：1、好ましくは5：1～1：1、特に好ましくは3：1～1.5：1の重量%比で添加する。

【0043】

装飾層とは対照的に、シール層は焼成されない；硬化は300℃を下回る温度、好ましくは100℃～250℃で生じる。したがって、シール層には、より高温で焼成する装飾層におけるよりも少なくとも5%多い有機成分が残る。特に、さらなる有機成分があることが、シール層が特定の撥液性を有することにつながる。これらの特性は、本発明によるガラス又はガラスセラミック製品の縁領域において特に重要であるが、その理由は、調理中に調理用レンジ上面に通常落下する液体物質又は油性物質が確立高くその縁領域に浸透する可能性があるためである。

10

【0044】

シール層が例えば調理用表面の高温範囲内にも施される場合、装飾層の場合でのように、有機成分が調理用レンジ上面の特定の使用中に焼ける場合がある。その場合、シール層のシール効果が本発明による固体潤滑剤によって引き継がれ、驚くべきことに、この固体潤滑剤はこの領域における流体の浸透に対して十分な保護を保証する。

【0045】

装飾層及びシール層が同じ抽出物(educts)から製造される場合に特に有益であることが示されている。その場合、双方の層に有益には1つのバッチを用いることができ、これにより、製造におけるコスト及び時間が低減する。したがって、このようにして製造される層のスタックは概して、流体の浸透に対して特に不透過性であり、基体と装飾層との間に非常に優れた接着強度を示す。

20

【0046】

優れた不透過性は、以下の試験に基づく効果的な物質に従って規定され、装飾層及びシール層を含む層スタックについて当てはまる。

【0047】

水性及び油性媒体、並びに洗浄剤又は界面活性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。試験すべき液体の滴下を下面コーティング上に導入し、媒体ごとに定められた時間の間、作用させておく。水滴は30秒後に洗い流し、油滴は24時間後に洗い流し、洗浄剤又は界面活性剤の滴はそれらが作用した後で洗い流す。次に、ガラス/ガラスセラミック製品を、基体を通して上から評価する。滴又は滴痕は視認できないものでなければならない。導入される媒体が層に浸透することは許されない。水滴試験はさらに、異なる事前条件付き、すなわち分配されたままの状態、アニーリング後、クエンチ後、蒸気負荷後等のサンプルに対して行われる。

30

【0048】

油性媒体に対する不透過性に関する別の試験では、コーティングの切り口を油中に置くが、その場合、作用時間は1分～5分まで様々である。油は層スタック内に入り込んではいない。

【0049】

接着剤に対する不透過性は、コーティング上への接着剤のビーズの導入及びそこでの接着剤のビーズの硬化によって判定する。このようにして用意したサンプルの異なるアニーリングを任意に行う。次に、ガラス/ガラスセラミック製品を、基体を通して上から評価する。接着剤の滴又はその滴痕は視認できないものでなければならない。

40

【0050】

シール材料に対する不透過性の判定も同様に行うが、硬化工程はなしである。シール材料の脱ガスに起因するシール材料又はシール材料痕は、視認できないものでなければならない。

【0051】

概して、本発明による装飾層、並びに上記に説明したシール層、特に、装飾層とまさに同様にフレーク様顔料粒子及び固体潤滑剤を含有するシール層を含有する層スタックは、

50

上記に挙げた不透過性試験の少なくとも1つに合格する。

【0052】

装飾層は高い気孔率を特徴とする。また、装飾層の気孔率は概して、同様にゾル-ゲルを基礎としてそれに対応して顔料着色されているがより低い温度で硬化したシール層の気孔率よりも高い。概して、装飾層及びシール層は双方とも、吸着に基づきB J H法に従って、細孔が2ナノメートルよりも小さい、特に1.5ナノメートルよりも小さいと判定されるが、平均的な細孔直径を有する微孔質である。

【0053】

内表面が窒素吸着による多点B E T評価に従って判定される場合、概して、シール層について $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の値が測定され得る。非常に優れたシール層についての典型的な値は $1 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。対照的に、装飾層についての値は典型的に $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ を上回る。したがって、装飾層の高い気孔率は、温度ストレスがあっても、優れた接着の基礎となると考えられる。非常に優れた接着性のある温度安定な装飾層については $200 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の値が測定されている。

10

【0054】

B J H法によって測定された積算吸着細孔容積は、上記に説明した典型的なシール層については $0.08 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満である。したがって、例えば、非常に優れたシール特性を有するシール層については $0.048 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の値が測定された。対照的に、本発明による同様に顔料着色された装飾層の積算吸着細孔容積は典型的に、 $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ よりも大きい。したがって、本発明によるシール層のように、顔料着色を有する優れた接着性の装飾層については $0.18 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の積算吸着細孔容積が測定された。

20

【0055】

本発明を図面を参照しながら実施例に基づきより詳細に以下に説明する。同一及び同様の要素には同じ参照符号が付され、異なる実施例の特徴は互いに組み合わせることができる。

【実施例】

【0056】

図1は、本発明による装飾層を有するガラス又はガラスセラミック製品1の概略的な断面図を示す。この例のガラス又はガラスセラミック製品1は、上面4及び下面3を有するガラス又はガラスセラミック基体2を備える。製品1は特にガラスセラミック製調理用レンジ上面とすることができる。本発明による顔料組成を有する装飾層5が、下面3又は上面4の一方に導入される。製品1がガラスセラミック製調理用レンジ上面に使用される場合、装飾層5は特に好ましくは、使用による層の摩耗及び引裂きを防ぐために調理用レンジ上面の下面3に導入される。

30

【0057】

装飾層5の製造のために、装飾顔料及び充填剤をゾルと混合し、混合物を層として基体上に、好ましくはセリグラフィによって塗布し、得られたゲル状結合剤がガラス又はガラスセラミック基体2上に焼成によって硬化する。

【0058】

用いる装飾顔料は、本発明によるフレーク様顔料6及び固体潤滑剤7を含み、これらは、 $10:1 \sim 1:1$ 、好ましくは $3:1 \sim 1:1$ 、特に好ましくは $3:1 \sim 1.5:1$ の質量比で含有される。好ましくは、雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレーク及び/又はガラスフレーク、特に好ましくは被覆された雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレーク及び/又はガラスフレーク、最も好ましくは TiO_2 被覆された雲母フレーク及び/又はホウケイ酸系フレークをフレーク様顔料として用いる。

40

【0059】

特定の実施形態では、合成雲母顔料もフレーク様顔料として用いられ得る。別の好ましい実施形態では、フレーク様雲母顔料は酸化コバルト及び酸化鉄で被覆され得る。

【0060】

装飾顔料の他に充填剤粒子8も層5に含有される。充填剤粒子8及び装飾顔料粒子6、

50

7もまた、ゾル-ゲル結合剤9によって固体層中に組み合わされ、ここでは、顔料粒子6、7及び充填剤粒子8の重量比率は、固化及び硬化したゾル-ゲル結合剤の重量比率よりも高い。図1に示す装飾層5の場合では、ゾル-ゲル結合剤9の比率は好ましくは層5の総質量の多くとも40重量%又は多くともたったの30重量%である。固体の比率が高いこと又はゾル-ゲル結合剤の比率が低いことにより細孔10が残る。孔を有する層全体は比較的可撓性があり、そのため、基体2と装飾層5との温度膨張係数の差が平衡にされ得る。

【0061】

さらに以下に説明する異なる顔料混合物が添加されるゲル状ゾル-ゲル結合剤は、以下のように示され得る：

テトラエトキシオルソシラン(TEOS)とトリエトキシメチルシラン(TEMS)の混合物が製造され、この場合、アルコールを溶媒として添加することができる。水性金属酸化物の分散液、特に、コロイド分散 SiO_2 粒子の形態の SiO_2 分散液が酸、好ましくは塩酸又は別の硫酸等の鉱酸と混合される。別個に製造されるこの2つの混合物を均質化の向上のために攪拌することができる。次に、2つの混合物を合わせて混合する。有利には、この混合物は例えば1時間、好ましくは連続攪拌によってエージングすることができる。この混合物のバッチと平行して、顔料及び任意に他の充填剤、好ましくは発熱性珪酸を計量し、エージングする混合物に添加し、分散させることができる。発熱性珪酸及び/又はコロイド SiO_2 分散液により、仕上げ装飾層5内に球状の充填剤粒子8が形成される。したがって、充填剤の比率は1つ又は複数のフレーク様顔料の質量の20重量%未満となる。ゆえに、総じて充填剤粒子の重量比率は好ましくは顔料粒子の重量比率の多くとも10重量%となる。

【0062】

異なるいくつかの溶媒、レオロジー添加剤、及び他の添加剤を、混合物が付与される方法に応じて混合物に添加することができる。

【0063】

このゾルは、アルコールの蒸発、並びに金属酸化物ゲル中の加水分解TEOS及びTEMSの重縮合によって変換される。このプロセスは、100 ~ 250 の温度で乾燥させることによって基体2上への混合物の塗布後に加速し、それにより、塗布された層がゲルの形成により固化する。例えば、TEOS及び/又はTEMSを抽出物として用いる場合、 SiO_2 網状構造が形成され、特に、少なくとも部分的にメチル置換された SiO_2 網状構造も形成される。それに続く好ましくは350 を上回る温度での乾燥層の焼成の結果、 SiO_2 網状構造に反応が生じ、このようにして製造される装飾層5の高密度化につながる。

【0064】

図1に示す実施形態の例では、フレーク様顔料粒子6は基体の表面に主に平行に配向される。本発明において、主に平行に配向されることは、顔料粒子6の面法線の角度分布が確率的ではなく、基体面に対する面法線の方向に明らかな最大値(clear maximum)を有することを意味すると理解される。顔料粒子のこの配列は特に、球状の幾何学形状を有する充填剤8を単に使用することによって達成される。フレーク様顔料粒子6の配列は、金属効果が強化されると共に、製造される装飾層5もまた耐引掻性及び耐磨耗性が向上するという利点を有する。

【0065】

図1に示す実施形態の例の場合では、装飾層5はシール層11で覆われる。シール層11は、例えばコーティングの撥水性を向上させるために、シリコンを含有してもよい。しかしながら、代替的に又は付加的に、シール層11はまた SiO_2 系バリアコーティングであってもよい。シール層はスパッタリング、蒸発、プラズマ誘起化学蒸着、又は例えば火炎若しくはコロナによる熱分解蒸着によって導入されてもよい。

【0066】

さらなるゾル-ゲルコーティングが塗布されることが特に好ましく、その場合、シール

10

20

30

40

50

層 11 は、修飾層 5 の組成と同じ又は同様の組成を有し、したがって、固体潤滑剤及びフ
レーク様顔料粒子も有し、特に、本発明による方法に従って製造され得る。

【0067】

製造される装飾層に対する特に優れた層特性を可能にする顔料組成を以下に示す：

【0068】

「ブラック」顔料は、二酸化珪素、酸化チタン、酸化第二スズ（フレーク様顔料）で被
覆された 67 重量% のホウケイ酸カルシウムアルミニウム、及び $5\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ の D90
値を有する 33 重量% の高結晶性グラファイトを含有する。コーティングの接着強度及び
耐引掻性並びに不透過性に対する優れた層特性は、この混合物によって達成される。装飾
層は黒灰色であり、金属効果を示す。適したシール層との組み合わせでは、調理用表面の
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判定基準が満たさ
れる。

10

【0069】

適したシール層との組み合わせでは、この顔料着色を有する装飾層は、接着強度、不透
過性、及び耐引掻性に対する要件（これらは上記に挙げた試験が適用される場合に例えば
ガラスセラミック製調理用レンジ上面に課される）を満たす。

【0070】

本発明によるシール層の顔料着色についての第 1 の配合によれば、 $1\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ の
範囲の粒径を有する 84 重量% のフレーク様の TiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効
果顔料と、 $15\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の D90 値を有する 10 重量% の高結晶性グラファイトを
含有する、 $5\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する 6 重量% の別のフレーク様の TiO_2
、 Fe_2O_3 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料とが組み合わせられる。この顔料化は
また、装飾層の製造にも用いられ得る。

20

【0071】

本発明によるシール層の顔料着色についての第 2 の配合によれば、 $10\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$
の範囲の粒径を有する 66 重量% のフレーク様の TiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系
効果顔料と、 $5\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ の D90 値を有する 33 重量% の高結晶性グラファイトを
含有する、 $5\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する 5 重量% の別のフレーク様の TiO_2 、
 Fe_2O_3 、 SiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料とが組み合わせられる。この
顔料化はまた、装飾層の製造にも用いられ得る。特に、コーティングは装飾層及びシール
層について同じ配合で構成され得る。

30

【0072】

本発明による装飾層の顔料着色についての第 3 の配合によれば、 $5\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$ の範
囲の粒径を有する 63 重量% のフレーク様の酸化コバルト及び酸化鉄被覆された合成雲
母系効果顔料と、 $5\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ の D90 値を有する 32 重量% の高結晶性グラファイトを
含有する、 $10\ \mu\text{m} \sim 120\ \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する 3 重量% の別のフレーク様の TiO_2 、
 Fe_2O_3 、 SiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料とが組み合わせられる
。この顔料化はまた、装飾層の製造にも用いられ得る。特に、コーティングは装飾層及び
シール層について同じ配合で構成され得る。

40

【0073】

当然のことながら、上記に挙げた 3 つの実施形態の例はまた、互いに組み合わせてもよ
く、それにより、これらの配合の 1 つが装飾層の製造に用いられ、他の配合がシール層の
製造に用いられる。

【0074】

グラファイトの他に、窒化ホウ素を顔料着色のために固体潤滑剤として用いる場合、異
なる輝度のチタン、高品質の合金鋼、金、ブロンズ、及び真鍮の色相が生成され得る。特
に、固体潤滑剤の大部分が窒化ホウ素から構成される場合、窒化ホウ素にはグラファイト
とは対照的に導電性がないため、これらの色合いは、容量接触スイッチと共に用いられる
コーティングに特に適している。本発明による優れた特性を有するいくつかの明るいコー
ティングの顔料組成（各回に重量% で示す）の列挙は以下の通りである：

50

【0075】

顔料着色「A」

15 μm ~ 20 μm の D90 値を有する 7 重量 % の高結晶性グラファイト、
4 m^2/g ~ 6 m^2/g の比表面を有する 7 μm の D50 値を有する 15 重量 % の窒化
ホウ素粉末、

1 μm ~ 15 μm の範囲の粒径を有する 7 重量 % のフレーク様の TiO_2 及び SnO_2
被覆された雲母系効果顔料、

5 μm ~ 25 μm の範囲の粒径を有する 12 重量 % のフレーク様の TiO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料、

10 μm ~ 60 μm の範囲の粒径を有する 59 重量 % のフレーク様の TiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料。

【0076】

優れた光沢仕上げされた美的外観を有する明るい金属ブロンズ色相又は真鍮着色が、この顔料着色により達成される。

【0077】

顔料着色「B」

5 μm ~ 8 μm の D90 値を有する 3.6 重量 % の高結晶性グラファイト、

4 m^2/g ~ 6 m^2/g の比表面を有する 7 μm の D50 値を有する 38.7 重量 % の窒化ホウ素粉末、

1 μm ~ 15 μm の範囲の粒径を有する 39.6 重量 % のフレーク様の TiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料、

10 μm ~ 40 μm の範囲の粒径を有する 5.5 重量 % のフレーク様の TiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料、

10 μm ~ 60 μm の範囲の粒径を有する 12.6 重量 % のフレーク様の TiO_2 及び SnO_2 被覆された雲母系効果顔料。

【0078】

金属効果を有する明るいチタン色相が、この顔料着色により達成される。

【0079】

上記の配合の全てにおいて、フレーク様顔料粒子と固体潤滑剤の重量 % の比は、6 : 1 ~ 1 : 1 の範囲である。

【0080】

図 2 は、ガラスセラミック製調理用レンジ上面の形態の、本発明による被覆されたガラスセラミック製品 1 を示す。シール層 11 (図示せず) が設けられた装飾層 5 が、ガラスセラミック製調理用レンジ上面 2 の下面 3 に見られる。調理用レンジ上面 2 は複数の加熱ゾーン 12 を有し、それらの下に加熱要素が配置される。加熱ゾーン 12 は、例えば異なる灰色相及び / 又は金色の色相及び / 又は美的外観及び / 又は構成の装飾層 5 によって、非加熱性周囲 (unheatable surrounding) 13 から画定又は境界を定められ得る。これは例えば、美的機能又は加熱用ゾーン 12 を他から区別する機能さえも有し得る。有益には、装飾層を有しない領域 14 はブランクのままにすることができ、そのため、これらの領域は例えば、センサ及び / 又はディスプレイ用のエリアとして用いることができる。

【0081】

本発明による顔料着色を有する装飾層 5 は、十分な温度安定性があるだけでなく、調理用レンジ上面の調理用の加熱要素によって生成される熱を十分に伝えることができる。高温になる領域 12 の装飾コーティング 5 の光学パターンは変わらないか、又は少なくとも長い使用の後であっても知覚可能には変わらない。

【0082】

本発明は上記の例示的な実施形態に限定されず、むしろ、多くの方法で変えることができることは当業者に自明である。特に、個々の実施例の特徴を互いに組み合わせてもよい。

【符号の説明】

10

20

30

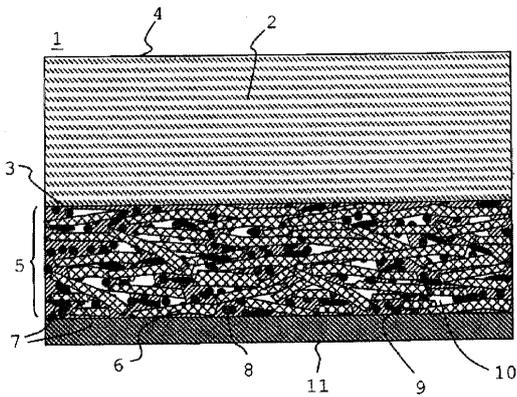
40

50

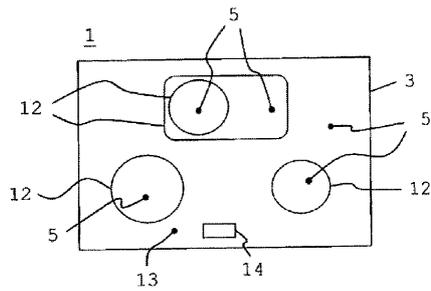
【 0 0 8 3 】

- 1 ガラス又はガラスセラミック製品
- 2 ガラス又はガラスセラミック基体
- 3 下面
- 4 上面
- 5 装飾層
- 6 フレーク様顔料
- 7 固体潤滑剤
- 8 充填剤粒子
- 9 ゼル - ゲル結合剤
- 10 孔
- 11 シール層
- 12 加熱ゾーン
- 13 非加熱性周囲
- 14 装飾層を有しない領域

【 図 1 】



【 図 2 】



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 AA01 AA15 AB05 AC08 EA05 EA18 EB07 GA01 GA04 GA05
GA12

【外国語明細書】

[Title of the Invention]

Decorative coating of glass or glass-ceramic articles

[Detailed Description of Invention]

[Technical Field]

In general, the invention relates to decorative coatings on glass or glass-ceramic articles and especially a method for the production of different color hues as colorings for coatings that are subjected to thermal, mechanical and chemical stresses.

[Background Art]

Glass and, in particular, glass-ceramic articles are frequently used in hot environments, e.g., as a component of cooktops. High requirements for the temperature stability of the materials are placed on the decorative coatings that are used. Other factors, however, must also be considered simultaneously, such as, for example, the adhesive strength and resistance to scratching, as well as impermeability relative to the penetration of fluids and gases that may arise when the article is used, as well as factors which are caused by the system. The impermeability of the decorative layer or the sealing layer, e.g., for use as an underside coating for glass-ceramic cooktops, is an important criterion for the manufacturer of these articles, since the lack of impermeability during use can cause optical changes including damage to the glass or glass-ceramic substrate.

The adhesive strength also plays a particularly decisive role, e.g., in the underside coating of cooktops and is critical with respect to the composition of the coloring substance. Therefore, appliance manufacturers also place special requirements on the adhesive strength of the bonding agent/cooktop system, which also must be fulfilled by a decorative underside coating of cooktops. In particular, a detachment of the underside coating from the substrate must not occur. Components of the incorporated electronics of a cooktop may scrape or scratch the underside of the glass ceramics, thus directly affect the underside coating in the case of cooking surfaces that are coated on the underside. In addition, the coating that is produced shall be impermeable to liquid substances and substances that contain oil, as are found, for example, in foods. Specific substances that arise due to the system may also be present, however, which must not have any disadvantageous effect on the coated glass or glass-ceramic articles. Here, for example, for gas-heated glass-ceramic cooktops, it is thought that sulfur oxides that arise together with water during gas combustion are converted to acids, which can attack both the substrate as well as the decorative layer.

Decorative coatings on glass and glass ceramics, e.g., for use as underside coatings, are known. Generally a first coloring layer is introduced directly on the transparent glass/glass-ceramic article that has not been volume-colored. This first layer usually has a certain adhesive strength and resistance to scratching. The impermeability relative to penetration of liquid or gaseous media, in particular, however, is frequently insufficient with respect to the high requirements in the field of underside-coated cooktops. Therefore, a two-layer construction has been selected for the most part, in which the decorative coating is provided with another sealing layer.

A method for the production of functional glass-like, preferably colored or colloidal colored layers on substrates is known from EP 0729442 A1. The functional glass-like layers are produced by hydrolysis and condensation, e.g., on the basis of a sol-gel process, from hydrolyzable silanes, organosilanes and optional compounds of glass-forming elements, as well as molecular-disperse or nanoscale functional carriers. The following are named as coloring elements: temperature-stable coloring substances and pigments (e.g., soot pigments), metal oxides (e.g., TiO₂) 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 coating made of a mixture of these components is applied onto a substrate and is thermally densified into a glass-like layer. The quantity of functional carriers to be added each time is thus aligned according to the desired functional properties of the coating to be produced, e.g., the desired color intensity or opacity. Crack-free coatings with high thermal, mechanical and chemical stability can be produced on metal, glass and ceramic surfaces with this method.

EP 1218202 A1 describes a method for the production of imprinted substrates, in which a printing paste is introduced imagewise onto a substrate and is densified by heat 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, e.g., conductive tracks. The printing paste comprises a matrix-forming condensate, which is based on polyorganosiloxanes, and is obtained according to the sol-gel method, and one or more coloring, luminescent, conductive, and/or catalytically acting fillers. Any heat-stable materials, preferably ceramics, glass ceramics and glass, can be used as the substrate. The requirement for heat-stable materials is due to the heat treatment in the course of the method.

DE 10355160 A1 refers to a transparent, uncolored glass/glass-ceramic plate which is subjected to high thermal loads during operation and which has a visually densely colored, high-temperature-stable coating in the form of an organic/inorganic network structure provided with coloring pigments over the entire surface or parts of the surface. In this case, the inorganic network structure is preferably formed by a sol-gel layer, in which color pigments and filler particles are introduced in a pre-specified quantity ratio. The pigment/sol mixing ratio is usually 1:1 referred to the weight; in the case of well-covering pigments, the fraction can be reduced to 20 wt.%. Spinel-based pigments, oxidic pigments and zirconium-based pigments, but also glitter pigments are named as possible pigments. The mixture obtained is applied as a colored coating onto the glass/glass-ceramic plate and under thermal conditions which do not lead to a fusion reaction between the colored layer and the coated surface; i.e., it is baked in at comparatively low temperatures. Another, outer sealing layer which is impermeable to oil and water is preferably applied onto the surface of the decorative layer produced.

The layers produced according to the method of the invention will also have a sufficient adhesive strength of the layer on the substrate, even at temperatures that occur under continuous operation of a cooking surface (e.g., 700° C for 10 h).

As the given prior art shows, the realization of a large color-space spectrum is

basically possible in the production of pigmented layers based on sol-gel, which appears to be limited only by the high-temperature-stable pigments that are available. In practical terms, however, it has been shown in many tests that the layer properties depend dramatically on the pigmentation that is used. It has been shown surprisingly that a high quality coating, in particular, of glass-ceramic articles, is not trivial, insofar as the layers shall be stable to high temperatures, stable for a long time, and can be stressed mechanically as well as chemically.

[Technical Problem]

The object of the invention is thus to provide a high-temperature-stable decorative coating for glass and, in particular, glass ceramics, which has good layer properties in terms of adhesive strength between substrate and coating, impermeability relative to the penetration of fluids and gases, as well as resistance to scratching.

[Solution of the problem]

This object is accomplished by the method for the production of decorative layers on glass or glass-ceramic substrates by means of a sol-gel method, wherein decorative pigments and fillers are added to the sol and the mixture that is formed is hardened by baking in with the formation of a decorative layer, comprising flake-form pigment particles and solid lubricant being added as decorative pigments in a weight percent ratio in the range of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, particularly preferably 3:1 to 1.5:1.

[Advantageous Effects of the Invention]

It has been found surprisingly that the above-named criteria very much depend on the pigment composition and the ratio of different, specific pigment components. If one deviates from an optimal ratio, there is an over-proportional deterioration of the layer properties, particularly with regard to adhesive strength and impermeability.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 a schematic cross section through a glass or glass-ceramic substrate with a pigmented decorative layer according to the invention,

Fig. 2 a view onto a glass-ceramic cooktop, which is provided with a pigmented decorative layer according to the invention and a sealing layer.

[Detailed Description of the Embodiments]

The decorative layers according to the invention for glass and glass-ceramic substrates are produced by means of a sol-gel method and contain flake-form pigment particles as a decorative pigment and inorganic, preferably non-oxidic, solid lubricant in a specific weight percent ratio. The ratio of flake-form pigment particles (wt.):solid lubricant (wt.) thus lies in a range of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1 and particularly preferably 3:1 to 1.5:1. The use of a solid lubricant, particularly in the above-given weight percent ratio, has been demonstrated to be very advantageous with respect to the adhesive strength and impermeability of the decorative layer relative to oily and aqueous fluids. Surprisingly, other composition ratios have clearly poorer properties, not only with respect to impermeability, but particularly also with respect to adhesive strength, which

represents an essential factor for coatings of the described type.

Accordingly, the invention provides a method for the production of decorative layers on glass or glass-ceramic substrates by means of a sol-gel method, wherein decorative pigments and fillers are added to the sol and the mixture that is formed is hardened by baking in with the formation of a decorative layer, whereby flake-form pigment particles as decorative pigment and solid lubricant in a mass ratio of 10:1 (10 parts of flake-form pigment particles to 1 part of solid lubricant) to 1:1, preferably 5:1 (5 parts of flake-form pigment particles to 1 part of solid lubricant) to 1:1, particularly preferably 3:1 to 1.5:1 are added. The pigmentation of the layer, however, may also contain additional pigments. The proportion of additional pigments, however, preferably does not exceed 15% of the total mass of the pigments.

With this method a glass or glass-ceramic article with a decorative coating according to the invention is obtained, which comprises a glass or glass-ceramic substrate with a decorative layer, wherein the decorative layer contains a hardened sol-gel binding agent which forms a metal oxide network, decorative pigments, solid lubricant and fillers if needed, wherein the weight percent ratio between flake-form pigment particles and solid lubricant is equal to 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1 and particularly preferably 3:1 to 1.5:1.

Different shades of color, in particular gray and gold color hues for decorative layers can be produced by mixing flake-form pigment particles and solid lubricant in different ratios, where the decorative layers have very good properties, in particular with respect to the adhesive strength between the substrate and the applied decorative layer as well as impermeability relative to the penetration of fluids and gases, which arise when the glass or glass-ceramic article is used. Optionally, small quantities of other pigments can be introduced in order to obtain a specific optical esthetic appearance or colorations. If larger quantities of other pigments are added, the named layer properties rapidly deteriorate, in particular, the properties of adhesive strength and impermeability that are critical for the underside coating of cooking plates, for example.

According to the invention, a layer with good adhesive strength is understood to mean that the layer is not detached in an adhesive tape test in accordance with DIN 58196-6. In this case, differently pre-conditioned test samples are used (e.g., after baking in, after loading with steam, chilling or quenching, or other condition). Alternatively a crockmeter test in accordance with DIN 58196-5 is conducted, wherein again there is no detachment of the layer. In general, a hardened decorative layer can have a resistance to stripping at least equivalent to category 2 in accordance with DIN 58196-6 within the composition range of the pigments according to the invention. A slight polishing effect due to local smoothing of the layer is permissible, however.

The resistance to scratching is determined according to the invention by means of a scratch test with a tungsten carbide tip having a 0.75 mm diameter and different support weights. A good scratch resistance in the sense of the invention is achieved if there is no layer abrasion with a support weight of 500 g.

A glass or glass-ceramic article with decorative layer produced with the method according to the invention, in particular, comprises a glass or glass-ceramic substrate with a decorative layer in different color hues, preferably in gray or gold hues, which consist of at least one hardened sol-gel binding agent with decorative pigments in a composition according to the invention and optional fillers, and which fulfills the above-named criteria with respect to adhesive strength, resistance to scratching and impermeability.

The use of flake-form pigments, whose average length of the largest cross section lies in a ratio of 10:1 to 1:3, preferably 8:1 to 1:1, particularly preferably 6:1 to 2:1, relative to the dry layer thickness of the decorative layer, is particularly advantageous for impermeability, but also for the optical esthetic appearance of the decorative layer produced. The use of flake-form pigments, whose diameter is clearly larger than the layer thickness of the decorative layer, leads to the circumstance that the pigments are aligned essentially parallel, but in any case not perpendicular, to the substrate surface. This alignment advantageously further reinforces the impermeability of the decorative layer. In addition, such an alignment leads to a reinforcement of the metallic effect in the decorative layer.

In another advantageous embodiment of the invention, flake-form pigment particles are used, which have an aspect ratio of at least 3:1 and their maximum cross-sectional length on average lies between 5 and 120 μm , preferably between 10 and 60 μm . The given size range of the flake-form pigments results from the requirement, on the one hand, that flakes that are as large as possible are to be used, since these achieve a particularly good impermeability effect and, on the other hand, however, the particle size does not make processability difficult or impossible. If the decorative layer is introduced, for example, via serigraphy, it is not useful if the pigments have sizes in the range of the mesh size of the sieve used or larger, since some of the pigments would be retained by the sieve. Apart from the fact that the decorative layer would then not contain the desired quantity of pigments, frequent idle times for the machinery would ensue, since the sieve would have to be cleansed of the retained flake-form pigments.

In a particularly preferred embodiment, flake-form pigments are used, which have a bimodal distribution of the average maximum cross sections, wherein preferably, the maxima lie in the upper and lower cross-sectional range used. This structure is also particularly advantageous, since, on the one hand, it reinforces the impermeability effect of the decorative layer due to large flake-form pigments, but, on the other hand, it also has a positive effect on the adhesive strength between decorative layer and substrate, which is reinforced by the small flake-form fraction.

Solid lubricants, preferably non-oxidic solid lubricants, in the sense of the invention, are understood to be pigments which have a very low surface energy, which is preferably similar to that of graphite or smaller than this. Non-oxides are particularly preferred for use, whose surface energy at most lies 20% above the surface energy of graphite.

In particular, a layer lattice structure, for example a graphite-like structure

has been demonstrated to be advantageous, i.e., a layer structure of pigments, wherein individual layers are joined one under the other only by small bonding forces, which has as a consequence that such pigments show a good lubricating behavior. Due to the layer lattice structure, preferred solid lubricant particles typically have a scaly esthetic appearance. In a favorable manner, the particles in this case are scaly overall.

It has been shown surprisingly that solid lubricants are an important component of the decorative layer, even though only those with a low surface energy are used according to the invention. Only a sufficient quantity, preferably approximately 1/3 to 1/5 of the pigments to be added, assures a good adhesive strength between decorative layer and substrate.

In addition to graphite, among others, boron nitride and many sulfides, particularly also molybdenum disulfide, demonstrate these properties and may be used alternatively.

If graphite is used as a solid lubricant pigment, it is advantageous if up to 90 % of it has a particle size which 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 μm (= D90 value). In this case, the maximum cross-sectional length is used as the particle size. If boron nitride is used in addition to or instead of graphite, it is particularly advantageous if the particle sizes lie between 1 and 100 μm , preferably between 3 and 20 μm , since, as in the case of graphite, the particle size of the added boron nitride has a large influence on the adhesive strength in the finished glass or glass-ceramic article. Particles that are too large consequently have poor adhesive strength.

If graphite is used as the solid lubricant, different gray hues that are particularly decorative can be produced by varying the graphite content within the weight percent ratios according to the invention. The relevant range of color hues, which can be produced with the sol-gel colors of the method according to the invention is given in the Color Space Lab CIELAB color system by the following values:

L: from 85 to 30
a: from -8 to +8
b: from -8 to +8

If boron nitride is used in addition to or alternatively to graphite as a solid lubricant for pigmentation, different gold hues can be produced. These gold hues, in particular, if a large part of the solid lubricant consists of boron nitride, are particularly suitable for coatings which will be used together with capacitive contact switches, since boron nitride, in contrast to graphite, is not electrically conducting. In addition, it is also possible to use boron nitride as a single solid lubricant.

In general, layers according to the invention also demonstrate a high color stability under high temperature loads, which applies to applications of layers on articles that are heated during operation, particularly when they are nonuniformly

y heated. This particularly applies to glass-ceramic cooktops. It could be demonstrated that typical layers showed a color change ΔL^* of less than 2 after heating to 500° C for 6 minutes. Here, ΔL^* designates the distance of color locations in the Lab Color Space. It is thus assured that there are no recognizable, or, in any case, barely perceptible, color differences even between hot and cold regions of a cooktop.

The decorative layers are based on a hardened sol-gel binding agent, which is produced by hydrolysis and subsequent condensation of at least one organometallic compound, preferably a silicon alkoxide. The use of organometallic compounds has the advantage that the sol-gel binding agent hardens into a metal oxide network, preferably to a SiO₂ network, and particularly preferred, a glassy metal oxide network, to which organic components may also be optionally bonded. The organic residues or components here advantageously improve the water-repelling properties of the decorative layer, for example. Particularly good experience has been achieved for the simultaneous use of tetraethoxysilane and triethoxymethylsilane for the production of the sol-gel binding agent.

Apart from the described fundamental substances, fillers and/or solvents and/or additives can be added to the sol-gel binding agent. In a preferred embodiment, the rheology as well as the processing time can be adjusted by means of additional solvents and/or additives.

In a preferred embodiment, the flake-form pigments comprise mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or metal flakes and/or glass flakes, particularly preferably coated mica flakes and/or metal flakes, which can be coated with TiO₂. Optically pleasing metallic effects or, for example, also the esthetic appearance of metallic effects or for example the impression of brushed steel can be produced by means of these pigments. In addition to TiO₂-coated flake-form pigments, a small quantity of other effect pigments, for example Fe₂O₃ or SnO₂-coated flake-form pigments or flake-form pigments, which are coated with a mixture of TiO₂ and Fe₂O₃ or other oxides, preferably up to 6 wt.% of the total amount of the pigmentation, can be added.

It has surprisingly been shown in tests that the weight percent ratios named above according to the invention between flake-form pigments and solid lubricant and optionally additional effect pigments should be maintained, since otherwise there would be a deterioration first of the impermeability of the produced layer relative to oily fluids and subsequently an inadequate adhesive strength between the decorative layer and the substrate. Larger quantities of other effect pigments over-proportionally strongly adversely affect, in particular, the impermeability and adhesive strength of the decorative layers. Spherical particles are preferred as fillers. Pyrogenic silicic acid, which forms small spherical particles, and/or colloiddally disperse SiO₂ particles are advantageously contained. Spherical particles as fillers have the effect that the flake-form pigments are aligned predominantly parallel to the surface of the substrate and thus produce the phenomenon of slightly roughened or brushed metal. In addition, it has been shown that such decorative coatings are clearly more resistant, in particular with respect to their resistance to abrasion and scratching.

Particularly good results are achieved if the fraction of filler does not exceed 40 wt.% of the mass of the one or more flake-form pigments in the coating composition. Fillers consisting of colloidal dispersed SiO₂ particles and/or pyrogenic silicic acid are preferably used, and their fraction in each case makes up 20 wt.% at most of the mass of the one or more flake-form pigments. A mixture of two types of fillers, which may have different sizes, has been demonstrated to be particularly advantageous for the properties of the decorative layer and/or of the substrate, such as, e.g., its strength.

In a particularly preferred embodiment, the weight fraction of pigment and fillers in the decorative layer is higher than the weight fraction of the solidified and hardened sol-gel binding agent. The fraction of sol-gel binding agent in the decorative layer produced preferably amounts to at most 40 wt.% or only 30 wt.% at most. These mixture ratios act positively on the porosity and the structure of the decorative layer. It has been shown that the layer is surprisingly more elastic and thus different temperature expansion coefficients of the substrate and the decorative layer can be equilibrated. As a consequence, the separation of the decorative layer and/or the formation of strength-reducing microcracks will be avoided in the decorative layer or substrate.

If the sol has been provided with the indicated pigments and fillers, the gel-form sol-gel binding agent is produced by at least partial evaporation of the solvent that has been added and/or has arisen during the reaction. In particular, it can contain the alcohol that forms during the hydrolysis and/or alcohol added as the solvent. The evaporation of the solvent(s) should occur at least partially after introduction onto the substrate.

It is generally possible to introduce the mixture, comprising at least the sol, pigments and fillers, onto the substrate, by painting, spraying or dipping. In a particularly preferred enhancement of the invention, the above-named mixture has a pasty consistency, so that it can be used as a serigraphy paste. In this case, there is the possibility of introducing the decorative layer either over the entire surface as well as over part of the surface or in a laterally structured manner, in particular, by means of serigraphy. The application over part of the surface or laterally structured has the advantage that several decorative layers with different composition and/or esthetic appearance and/or color can be combined, in order to evoke different optical impressions on different regions of the substrate, for example, in order to emphasize the at least one cooking surface from its surroundings.

Another embodiment of the invention includes regions, such as windows for sensors or displays, which are not provided with a decorative layer.

Due to an accelerated condensation reaction during drying at preferably 100 to 150° C, a gel forms with a metal oxide network. Upon baking in at temperatures > 350° C, water and/or alcohol are (is) split off from the gel-form sol-gel binding agent with the formation of the solid metal oxide framework, in particular, of the SiO₂ or organically modified SiO₂ framework. In a particularly preferred embodiment, the two method steps of drying and baking in are combined in one process, e.g., with the use of a roller oven.

The decorative layer produced in this way is preferably covered with a sealing layer in order to optimize the layer properties, in particular with respect to impermeability relative to liquid and gaseous substances. The sealing layer may consist of the same material as the decorative layer or it may be otherwise composed. Preferably, if it is produced, however, corresponding to the method according to the invention, but without baking in at very high temperatures, it therefore also has a mass ratio of flake-form pigments to graphite in the scope of the range according to the invention. Correspondingly, the sealing layer is produced by means of a sol-gel method, wherein decorative pigments and fillers are added to the sol and the mixture that is formed is hardened with the formation of the sealing layer, wherein flake-form pigments and solid lubricant will be added in a weight percent ratio of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, particularly preferably 3:1 to 1.5:1.

In contrast to the decorative layer, the sealing layer is not baked in; hardening occurs at temperatures of $<300^{\circ}\text{C}$, preferably 100°C to 250°C . Therefore, at least 5% more organic components remain in the sealing layer than in the decorative layer, which is baked in at higher temperatures. The additional organic components, among other things, lead to the fact that the sealing layer has certain liquid-repelling properties. These properties are particularly important in the edge regions of the glass or glass-ceramic article according to the invention, since liquid or oily substances which commonly fall on the cooktop in the course of cooking can penetrate here with high probability.

If the sealing layer is also applied in the hot range of cooking surfaces, for example, the organic components may be baked out during the specific use of the cooktop, as in the case of the decorative layer. The sealing effect of the sealing layer is then taken over by the solid lubricants according to the invention, which surprisingly assure a sufficient protection against the penetration of fluids in this region.

It has been shown to be particularly advantageous, if the decorative and sealing layers are produced from the same educts. One batch can then be used advantageously for both layers, which reduces costs and time in production. The stack of layers produced in this way is thus, in general, particularly impermeable relative to the penetration of fluids and shows a very good adhesive strength between substrate and decorative layer.

A good impermeability is defined corresponding to the effective substances, based on the following tests, and refers to a stack of layers, which comprises a decorative layer and a sealing layer.

The impermeability of the coating relative to aqueous and oily media as well as cleaning agents or detergents is defined by means of a drop test. A drop of liquid to be tested is introduced onto the underside coating and left to act for various lengths of time that are specific to the medium. Water drops are washed off after 30 seconds, oil drops after 24 hours, and drops of cleaning agents or detergents after they have acted. Subsequently, the glass/glass-ceramic article is evaluated from above through the substrate. The drop or the shadow of the drop m

ust not be visible. A penetration of the layer by the medium that is introduced is not permitted. The water drop test is additionally conducted on samples with different preconditioning: in the as-delivered state, after annealing, after quenching, after steam loading, etc.

In another test with respect to impermeability relative to oily media, a cut edge of the coating is placed in oil, whereby the time of action varies between one and five minutes. Oil must not creep up within the layer stack.

Impermeability relative to adhesives is determined by introducing a bead of adhesive onto the coating and hardening it there. Different annealings of the samples prepared in this way are optionally conducted. Subsequently, the glass/glass-ceramic article is evaluated from above through the substrate. The drop of adhesive or its shadow must not be visible.

Impermeability relative to sealing materials is carried out analogously, but without the hardening step. The sealing materials or a shadow, which results from the degassing of the sealing materials, must not be visible.

In general, a layer stack containing a decorative layer according to the invention and a sealing layer as described above, in particular, a sealing layer which contains flake-form pigment particles and solid lubricant just like the decorative layer, passes least one of the above-named impermeability tests.

The decorative layer is characterized by a high porosity. The porosity of the decorative layer is also generally higher than that of a sealing layer which is also based on sol-gel, correspondingly pigmented, but hardened at lower temperatures. Both the decorative layer and the sealing layer are, in general, determined to be smaller than 2 nanometers, in particular smaller than 1.5 nanometers, according to the BJH method, on the basis of absorption, but they are microporous with average pore diameters.

If the inner surface is determined according to a multi-point BET evaluation with nitrogen absorption, in general, values of less than 50 m²/gram can be measured for the sealing layer. Typical values for very good sealing layers are 1-40 m²/gram. In contrast, the values for the decorative layer typically lie above 150 m²/gram. The high porosity of the decorative layer thus appears to be the basis for the good adhesion, even with temperature stress. Values of 200-300 m²/gram have been measured for very well adhering, temperature-stable decorative layers.

The cumulative adsorptive pore volume, measured by the BJH method is less than 0.08 cubic centimeters per gram for typical sealing layers as described above. Thus, for example, a value of 0.048 cubic centimeters per gram was measured on a sealing layer with very good sealing properties. In contrast, the cumulative adsorptive pore volume of a similarly pigmented decorative layer according to the invention is typically greater than 0.1 cubic centimeter per gram. Thus, a cumulative adsorptive pore volume of 0.18 cubic centimeter per gram was measured on a well adhering decorative layer with a pigmentation, like the sealing layers according to the invention.

The invention will be explained in more detail below on the basis of embodiment examples with reference to the drawings. Identical and similar elements are provided with the same reference numbers; the features of different embodiment examples may be combined with one another.

[Examples]

Fig. 1 shows a schematic cross section through a glass or glass-ceramic article 1 with a decorative layer according to the invention. The glass or glass-ceramic article 1 in this example comprises a glass or glass-ceramic substrate 2 with an upper side 4 and an underside 3. Article 1 may be a glass-ceramic cooktop, in particular. A decorative layer 5, which has a pigment composition according to the invention, is introduced on one of the sides 3 or 4. If article 1 involves a glass-ceramic cooktop, decorative layer 5 is particularly preferably introduced on underside 3 of the cooktop in order to prevent wear and tear of the layer due to use.

For the production of decorative layer 5, decorative pigments and fillers are mixed with a sol, the mixture is applied as a layer onto the substrate, preferably by means of serigraphy, and the resulting gel-form binding agent is hardened on to the glass or glass-ceramic substrate 2 by baking in.

The decorative pigments used comprise flake-form pigments 6 and solid lubricant 7 according to the invention, which are contained in a mass ratio of 10:1 to 1:1, preferably of 3:1 to 1:1, particularly preferably of 3:1 to 1.5:1. Preferably, mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or glass flakes, particularly preferably coated mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or glass flakes, and most preferably TiO₂-coated mica flakes and/or borosilicate-based flakes are used as the flake-form pigments.

In a special embodiment, synthetic mica pigments may also be used as flake-form pigments. In another preferred embodiment, the flake-form mica pigments can be coated with cobalt oxide and iron oxide.

Filler particles 8 are also contained in layer 5 in addition to the decorative pigments. Filler particles 8 and decorative pigment particles 6, 7 are also combined into a solid layer by a sol-gel binding agent 9, wherein the weight fraction of pigment particles 6, 7 and filler particles 8 is higher than the weight fraction of the solidified and hardened sol-gel binding agent. In the case of a decorative layer 5 as shown in Fig. 1, the fraction of sol-gel binding agent 9 is preferably at most 40 wt.%, or only at most 30 wt.% of the total mass of layer 5. Pores 10 remain due to the high fraction of solids or due to the small fraction of sol-gel binding agent. The overall porous layer is comparatively flexible, so that differences in the temperature expansion coefficients between substrate 2 and decorative layer 5 can be equilibrated.

A gel-form sol-gel binding agent, to which are added the different pigment mixtures described further below, can be represented as follows:

A mixture of tetraethoxyorthosilane (TEOS) and triethoxymethylsilane (TEMS) is produced, in which alcohol can be added as a solvent. An aqueous metal oxide dispersion, in particular, a SiO₂ dispersion, in the form of colloidal dispersion Si

SiO₂ particles, is mixed with acid, preferably hydrochloric acid or another mineral acid, such as sulfuric acid. The two mixtures produced separately can be stirred for an improved homogenization. Subsequently, the two mixtures are combined and mixed. Advantageously, this mixture can be aged, for example, for one hour, preferably with continuous stirring. Parallel to the batch of this mixture, the pigments and optionally other fillers, preferably pyrogenic silicic acid, can be weighed out, added to the aging mixture and dispersed. The pyrogenic silicic acid and/or the colloidal SiO₂ dispersion supply the spherical filler particles 8 for the finished decorative layer 5. The fraction of fillers thus amounts to less than 20 wt.% of the mass of the one or more flake-form pigments. Overall, the weight fraction of filler particles thus preferably amounts to at most 10 wt.% of the weight fraction of the pigment particles.

Different solvents, rheological additives and other additives can be added to the mixture, as a function of how the mixture is applied.

This sol is converted by evaporating the alcohol and by polycondensation of the hydrolyzed TEOS and TEMS in a metal oxide gel. This process is accelerated after the application of the mixture onto substrate 2 by drying at temperatures between 100 and 250° C, so that the applied layer solidifies with the formation of the gel. If, for example, TEOS and/or TEMS are used as educts, a SiO₂ network is formed, particularly also an at least partially methyl-substituted SiO₂ network. The subsequent baking in of the dried layer at temperatures preferably >350° C concludes the reaction to the SiO₂ network and leads to a densification of the decorative layer 5 produced in this way.

In the example of embodiment shown in Fig. 1, the flake-form pigment particles 6 are predominantly aligned parallel to the surface of the substrate. A predominantly parallel alignment is understood according to the invention to mean that the angular distribution of the surface normal lines of pigment particles 6 is not stochastic, but rather has a clear maximum in the direction of the surface normal lines of the substrate surface. This ordering of the pigment particles is achieved particularly simply by the use of fillers 8 with spherical geometry. The ordering of the flake-form pigment particles 6 has the advantage that the metallic effect is reinforced and the decorative layer 5 that is produced also has an improved resistance to scratching and abrasion.

In the case of the example of embodiment shown in Fig. 1, the decorative layer 5 is covered with a sealing layer 11. Sealing layer 11 may contain silicones, for example, in order to improve the water-repelling properties of the coating. Alternatively or additionally, however, it may also be a SiO₂-based barrier coating. It may be introduced by sputtering, vaporizing, plasma-induced chemical vapor deposition or also pyrolytic deposition, for example, from a flame or corona.

An additional sol-gel coating is particularly preferably applied, wherein the sealing layer 11 has the same or a similar composition to that of the decorative layer 5, thus also has solid lubricant and flake-form pigment particles, and can be produced, in particular, corresponding to the method according to the invention.

Pigment compositions are presented below, which make possible particularly good layer properties relative to the decorative layer produced:

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

In combination with a suitable sealing layer, a decorative layer with this pigmentation fulfills requirements with respect to adhesive strength, impermeability and resistance to scratching, which are placed, for example, on a glass-ceramic cooktop when the above-given tests are applied.

According to a first formulation for the pigmentation of a sealing layer according to the invention, 84 weight percent of a flake-form, TiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 1 to 15 micrometers and 6 weight percent of another flake-form, TiO₂, Fe₂O₃ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 5 to 25 micrometers containing 10 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 15 to 20 micrometers are combined. This pigmentation may also be used for the production of a decorative layer.

According to a second formulation for the pigmentation of a sealing layer according to the invention, 66 weight percent of a flake-form, TiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 10 to 60 micrometers and 5 weight percent of another flake-form, TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 5 to 25 micrometers containing 33 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 5 to 8 micrometers are combined. This pigmentation may also be used for the production of a decorative layer. In particular, the coating can be constructed with the same formulation for the decorative and sealing layers.

According to a third formulation for the pigmentation of a decorative layer according to the invention, 63 weight percent of a flake-form cobalt oxide and iron oxide-coated synthetic mica-based effect pigment with a particle size in the range of 5 to 60 micrometers and 3 weight percent of another flake-form, TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 10 to 120 micrometers containing 32 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 5 to 8 micrometers are combined. This pigmentation may also be used for the production of a decorative layer. In particular, the coating can be constructed with the same formulation for the decorative and sealing layers.

The three above-given embodiment examples may also be combined, of course, with one another, whereby one of the formulations is used for the production of the d

decorative layer and the other formulation is used for the production of the sealing layer.

If, in addition to graphite, boron nitride is used as a solid lubricant for the pigmentation, titanium, high-quality alloy steel, gold, bronze and brass hues of different brightness can be produced. These shades, in particular, if a large part of the solid lubricant consists of boron nitride, are particularly suitable for coatings which will be used together with capacitive contact switches, since boron nitride, in contrast to graphite, is not electrically conducting. The pigment composition, given in wt.% each time, of some bright coatings which possess the good properties according to the invention, are listed below:

Pigmentation "A":

- 7 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 15 to 20 micrometers,
- 15 weight percent of boron nitride powder with a D50 value of 7 micrometers with a specific surface of 4 to 6 square meters per gram,
- 7 weight percent of a flake-form, TiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 1 to 15 micrometers,
- 12 weight percent of a flake-form, TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 5 to 25 micrometers,
- 59 weight percent of a flake-form, TiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 10 to 60 micrometers.

A bright metallic bronze hue or a brass-colored hue with a fine burnished esthetic appearance is achieved with this pigmentation.

Pigmentation "B":

- 3.6 weight percent of high-crystalline graphite with a D90 value of 5 to 8 micrometers,
- 38.7 weight percent of boron nitride powder with a D50 value of 7 micrometers with a specific surface of 4 to 6 square meters per gram,
- 39.6 weight percent of a flake-form, TiO₂- and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 1 to 15 micrometers,
- 5.5 weight percent of a flake-form, TiO₂ and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 10 to 40 micrometers,
- 12.6 weight percent of a flake-form, TiO₂- and SnO₂-coated mica-based effect pigment with a particle size in the range of 10 to 60 micrometers.

A bright titanium color hue with a metallic effect is achieved with this pigmentation.

In all of the above-described formulations, the ratio of the weight percents of flake-form pigment particles and solid lubricant is in the range between 6:1 and 1:1.

Fig. 2 shows a coated glass-ceramic article 1 according to the invention in the form of a glass-ceramic cooktop. The decorative layer 5 provided with a sealing layer 11 (not shown) is found on the underside 3 of the glass-ceramic cooktop 2. Cooktop 2 has several heating zones 12, under which are disposed heating elements.

ts. Heating zones 12 can be defined or demarcated from the unheatable surroundings 13, for example, by decorative layers 5 of different gray and/or gold hues and/or esthetic appearance and/or composition. This may have, for example, an esthetic function or even a function characterizing the cooking zones 12. Advantageously, regions 14 without decorative layer may also be left blank, so that these regions can be used, for example, as areas for sensors and/or also for a display.

The decorative layer 5 with the pigmentation according to the invention is not only sufficiently temperature-stable, but is also able to sufficiently well conduct the heat produced by the heating elements for cooking on the cooktop. It has been particularly shown that the optical pattern of decorative coating 5 in the hot region 12 is not altered or at least is not noticeably altered 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 many ways. In particular, the features of the individual embodiment examples may also be combined with one another.

[List of designations]

- 1 glass or glass-ceramic article
- 2 glass or glass-ceramic substrate
- 3 underside
- 4 upper side
- 5 decorative layer
- 6 flake-form pigment
- 7 solid lubricant
- 8 filler particle
- 9 sol-gel binding agent
- 10 pore
- 11 sealing layer
- 12 heating zone
- 13 unheatable surroundings
- 14 regions without decorative layer

1. A method for the production of decorative layers (5) on glass or glass-ceramic substrates (2) by means of a sol-gel method, wherein decorative pigments (6, 7) and fillers (8) are added to the sol and the mixture that is formed is hardened by baking in with the formation of a decorative layer (5), is hereby characterized in that flake-form pigment particles (6) and solid lubricant (7) will be added as decorative pigments in a weight percent ratio in the range of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, particularly preferably 3:1 to 1.5:1.

2. The method according to claim 1, further characterized in that, as an inorganic solid lubricant, graphite and/or boron nitride and/or molybdenum sulfide and/or an inorganic non-oxide, which has a small surface energy, preferably a surface energy which is at most 20% higher than the surface energy of graphite, is added to the sol for the production of the decorative layer.

3. The method according to claims 1 or 2, further characterized in that, if graphite is used as the solid lubricant, 90% of the added graphite has a maximum cross-sectional length that is smaller than 6 to 19 μm and/or in that, if boron nitride is used as a solid lubricant, particles with an average particle size between 1 and 100 μm , preferably between 3 and 20 μm , are added.
4. The method according to one of claims 1 to 3, further characterized in that the sol-gel binding agent is produced from a sol containing at least tetraethoxysilane and triethoxymethylsilane.
5. The method according to one of claims 1 to 4, further characterized in that, as flake-form pigments (6), mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or metal flakes and/or glass flakes, particularly coated mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or metal flakes and/or glass flakes, are added to the sol.
6. The method according to one of claims 1 to 5, further characterized in that a paste is produced from at least the sol-gel and pigments (6, 7) and the paste is applied by serigraphy onto the glass or glass-ceramic substrate.
7. The method according to one of claims 1 to 6, further characterized in that the decorative layer, which is laterally structured, is applied onto the substrate, particularly also only over part of the surface.
8. The method according to claim 7, further characterized in that pastes of different composition and/or esthetic appearance and/or color are applied onto different regions of the surface of the substrate.
9. The method according to one of claims 1 to 8, further characterized in that the layer introduced onto the substrate is dried at 100 to 250° C.
10. The method according to claim 9, further characterized in that the dried layer is baked onto the substrate at temperatures of at least 350° C.
11. The method according to one of claims 1 to 10, further characterized in that the decorative layer (5) that is produced is sealed with another layer (11), whereby the sealing layer is produced by means of a sol-gel method, wherein decorative pigments and fillers are added to the sol and the mixture that is formed is hardened with the formation of the sealing layer, wherein flake-form pigments and solid lubricant will be added in a weight ratio of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, particularly preferred 3:1 to 1.5:1.
12. The method according to claim 11, further characterized in that the sealing layer that is introduced onto the baked-in decorative layer (5) is hardened at temperatures of less than 300° C, preferably at temperatures between 100° C and 250° C.
13. The method according to one of claims 1 to 12, further characterized in that the decorative and sealing layers are produced from the same educts.

14. A glass or glass-ceramic article with decorative coating (1), in particular, producible with a method according to one of claims 1 to 13, comprising a glass or glass-ceramic substrate (2) with decorative layer (5), wherein the decorative layer (5) contains hardened sol-gel binding agent, which forms a metal oxide network, decorative pigments (6, 7) and optionally fillers (8), hereby characterized in that, as decorative pigments, flake-form pigment particles (6) and solid lubricant (7) in weight percent ratio of flake-form pigment particles (6) to solid lubricant (7) is equal to 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, particularly preferably 3:1 to 1.5:1

15. The glass or glass-ceramic article according to claim 14, further characterized in that the average length of the largest cross section of the flake-form pigments lies in a ratio of 10:1 to 1:3, preferably 8:1 to 1:1, particularly preferably 6:1 to 2:1, relative to the dry layer thickness of the decorative layer.

16. The glass or glass-ceramic article according to claims 14 or 15, further characterized in that the flake-form pigments have an aspect ratio of at least 3:1 and the largest cross-sectional length of the flake-form pigments lies on average between 5 and 120 μm , preferably between 10 and 60 μm .

17. The glass or glass-ceramic article according to one of claims 14 to 16, further characterized in that the hardened sol-gel binding agent of the decorative layer contains, as an inorganic solid lubricant, graphite and/or boron nitride and/or molybdenum sulfide and/or an inorganic non-oxide, which has a small surface energy, preferably a surface energy which is at most 20% higher than the surface energy of graphite.

18. The glass or glass-ceramic article according to one of claims 14 to 17, further characterized in that graphite particles are contained as the solid lubricant, 90% of which have a maximum cross-sectional length preferably smaller than 6 to 19 μm , and/or that boron nitride particles with an average particle size between 1 and 100 μm , preferably between 3 and 20 μm , are contained.

19. The glass or glass-ceramic article according to one of claims 14 to 18, further characterized in that the flake-form pigments have a bimodal distribution of the average maximum cross sections, the maxima preferably lying in the upper and lower cross-sectional regions used.

20. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of claims 14 to 19, further characterized in that the flake-form pigments (6) contain mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or metal flakes and/or glass flakes, particularly coated mica flakes and/or borosilicate-based flakes and/or metal flakes and/or glass flakes and/or TiO_2 and/or cobalt oxide and/or iron oxide-coated flake-form pigments.

21. The glass or glass-ceramic article (1) according to one of claims 14 to 20, further characterized in that the decorative layer (5) is sealed with another layer (11).

22. The glass or glass-ceramic article (1) according to claim 21, further charac

terized in that the sealing layer comprises a hardened sol-gel layer containing flake-form pigments, solid lubricant and fillers, wherein flake-form pigment particles and solid lubricants will be present in a weight percent ratio in the range of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, particularly preferably 3:1 to 1.5:1.

23. The glass or glass-ceramic article according to one of claims 14 to 22, further characterized in that the decorative layer (5) contains graphite as a solid lubricant and has a gray hue, which lies in a range comprising the values $L = 85$ to 30, $a = -8$ to +8, $b = -8$ to +8 in the CIELAB- color system.

24. A glass-ceramic cooktop comprising a glass-ceramic article (1) according to one of claims 14 to 23, further characterized in that the decorative layer (5) is disposed on the underside (3) of the glass-ceramic substrate (2).

25. The glass-ceramic cooktop according to claims 23 or 24, further characterized in that the decorative layer (5) also covers at least one heating zone (12) of the cooktop.

[Abstract]

The object of the invention is to provide a high-temperature-stable decorative coating for glass, which has good layer properties.

A method for the production of decorative layers on glass or glass-ceramic substrates by means of a sol-gel method is provided, wherein decorative pigments and fillers are added to the sol and the mixture that is formed is hardened by baking in with the formation of a decorative layer, comprising flake-form pigment particles (6) and solid lubricant (7) being added as decorative pigments in a weight percent ratio in the range of 10:1 to 1:1, preferably 5:1 to 1:1, particularly preferably 3:1 to 1.5:1.

[Representative Drawing]

Fig. 1

Fig. 1

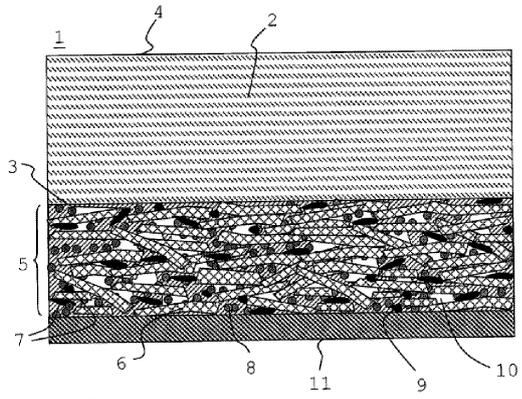


Fig. 2

