



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102786229 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 201210242611. 8

(22) 申请日 2006. 04. 19

(30) 优先权数据

102005018246. 1 2005. 04. 19 DE

(62) 分案原申请数据

200680017307. 6 2006. 04. 19

(73) 专利权人 肖特股份公司

地址 德国美因茨

(72) 发明人 H·埃泽曼 G·韦伯

G·勒默尔-朔伊尔曼 M·克卢格

J·舒马赫尔 S·克诺赫

A·卡勒德尔 A·安东

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

C03C 17/00(2006. 01)

C03C 17/25(2006. 01)

C03C 17/30(2006. 01)

(56) 对比文件

DE 10313630 A1, 2004. 10. 07, 说明书第 6-7 页实施例 1 与实施例 2、第【0037】段。

DE 103113630 A1, 2004. 10. 07, 说明书第 6-7 页实施例 1 和实施例 2、第 0037 段。

JP 2000256041 A, 2000. 09. 19, 说明书第 0011 段。

US 6399229 B1, 2002. 06. 04, 全文。

审查员 杨絮

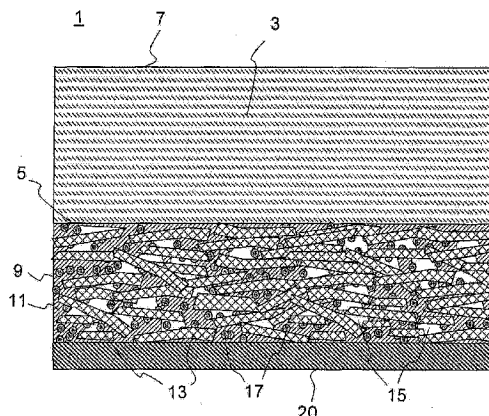
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

具有装饰涂层的玻璃或微晶玻璃制品

(57) 摘要

本发明涉及具有装饰涂层的玻璃或微晶玻璃制品。为了提供在玻璃以及微晶玻璃上呈现出改善了的耐热性和强度,并且在衬底上没有强度下降现象,或者至少在衬底上不再有任何明显的强度下降现象的装饰涂层,本发明提供制备具有装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃制品的方法,其中,至少有一种装饰颜料与溶胶-凝胶粘结剂相混合,与溶胶-凝胶粘结剂混合了的颜料通过退火在制品的玻璃或者微晶玻璃衬底上固化形成具有多孔的类陶瓷结构的装饰涂层。



1. 制备具有装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃制品的方法,其中,至少一种装饰颜料和至少一种填料与溶胶-凝胶粘结剂相混合,与溶胶-凝胶粘结剂混合了的颜料和填料通过退火在制品的玻璃或者微晶玻璃衬底上固化,形成具有多孔的类陶瓷结构的装饰涂层,

其中所述退火在低于涂层组分烧结温度的温度下进行,且其中所述退火在至少 200℃ 的温度下进行,

其中所述装饰涂层中的溶胶-凝胶粘结剂的份数按重量不大于 40%,

其中所述装饰涂层包含云母片,且其中所述装饰涂层具有密封层。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其中,云母片主要按与玻璃或者微晶玻璃衬底的表面平行的方向取向。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其中,填料包含球形颗粒。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其中,装饰涂层对衬底采用侧面结构施用。

5. 按照权利要求 4 所述的方法,其中,衬底表面的不同区域具有组成和/或外观和/或颜色不同的装饰涂层。

6. 按照权利要求 1 所述的方法,其中,将另外的涂层施用到衬底上,其中,至少一种装饰颜料与溶胶-凝胶粘结剂相混合,与溶胶-凝胶粘结剂混合的所述另外的涂层的颜料通过退火在制品的玻璃或者微晶玻璃衬底上固化,形成装饰涂层。

7. 按照权利要求 6 所述的方法,其中,在施用另外的涂层之前对首先施用的涂层进行退火。

8. 按照权利要求 7 所述的方法,其中,对首先施用的涂层进行退火的温度比第二涂层的高。

9. 按照权利要求 8 所述的方法,其中,第一个涂层至少有时在至少 350℃ 的温度下焙烧,第二涂层在不超过 300℃ 的温度下焙烧。

10. 具有装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃制品,其包括具有装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃衬底,其中,装饰涂层包含含有颜料、填料和固化的溶胶-凝胶粘结剂的多孔的类陶瓷结构,

其中,所述装饰涂层中的颜料和填料的重量份数高于凝固并固化的溶胶-凝胶粘结剂的重量份数;

其中退火在低于涂层组分烧结温度的温度下进行,且其中所述退火在至少 200℃ 的温度下进行,

其中所述装饰涂层包含云母片,且其中该装饰涂层设有密封层。

具有装饰涂层的玻璃或微晶玻璃制品

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 4 月 19 日、申请号为 200680017307.6、发明名称为“具有装饰涂层的玻璃或微晶玻璃制品”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明总的来说涉及装饰涂层；更具体的，本发明涉及用在玻璃或微晶玻璃上的这类涂层。

背景技术

[0003] 由玻璃或者更具体的由微晶玻璃制成的部件广泛应用在热环境中。这样的一个具体例子是用微晶玻璃作炉灶面。这种应用给装饰涂层提出了特殊需求。为了提供耐用制品，装饰涂层必须能长时间抵抗其暴露在其中的可达几百度的温度。

[0004] 已经进行了多年深入程度的努力，来采用不是通体着色的透明的微晶玻璃作炉灶面，这与传统的微晶玻璃炉面不同，传统的是透明的，并且是通体着色的，因此具有发黑或者发暗的效果。这类没有通体着色的透明的炉面已经越来越多地用在设计台面上，因为以这种方式使得例如使高分辨率的显示一体化，以及实现各种颜色效果和外观成为了可能。为了实现着色的无反射不透明的涂层，采用颜料涂层是特别有利的。

[0005] 很长时间以来就已经知道了通过制备加颜料的涂层来对炉灶区作标志，以及在微晶玻璃上表面上作标注。正是在这样的背景下使用了熔剂基涂层。然而，对于制备不透明涂层，特别是在微晶玻璃底面上，这种熔剂基涂层是不适用的，因为如果同时目的是要保证对于技术上应用，例如作为微晶玻璃炉面足够的玻璃强度的水平，它们就不能用来获得足够的透明度。与此相反，采用成熟的配方，聚硅氧烷基涂层可以用来得到基本上不损害所需要的高水平玻璃强度的微晶玻璃。然而，采用聚硅氧烷基涂层，在温度载荷下会发生退色，这在用作装饰涂层，比如微晶玻璃炉面的背景下是不能接受的。溶胶-凝胶涂层代表了另外一种替代熔剂基和聚硅氧烷基加颜料的涂层的涂层。例如从 DE 10313630A1 中所知道的加颜料的溶胶-凝胶涂层。这些涂层不会损害玻璃的强度到比如与熔剂基涂层同样的程度，另外，与聚硅氧烷基着色料相比还更不易退色。采用溶胶-凝胶基着色料，可以获得涂层足够不透明的涂敷衬底。

[0006] EP 0729442 公开了一种在衬底上制备功能性玻璃质涂层的方法，其中的涂层用通过硅烷、有机硅烷水解和缩聚可获得的组合物，以及在合适的场合，从形成玻璃的组分的化合物，并通过与功能性载体混合来制得。功能性载体可以是温度稳定的染料或者颜料、金属氧化物或者非金属氧化物、着色金属离子、金属胶体，或者可以在还原条件下反应生成金属胶体的金属-化合物胶体。然后将与功能性载体混合的组合物施用到衬底上，然后通过热致密化形成玻璃质涂层。

[0007] 另外，EP 1218202 公开了一种制备印刷衬底的方法，用成像方式将含有形成基体的凝固剂的印刷膏施用到衬底上，这种凝固剂由溶胶-凝胶工艺制得，并且基于聚有机硅烷，是一种或多种颜色的，发光的，导电的和/或催化活化的填料，并通过热处理的方法致

密化。这种致密化在比其所形成的基体的玻璃转变温度低的温度下进行。

[0008] 因此,这两种方法所制得的涂层中都含有玻璃质的基体。这类涂层通常是比较致密的,特别是对渗透来讲是致密的,然后还能防止外部物质的侵入。因为这些物质会改变这些层的外观,或者甚至有可能损害下面的衬底,这也是一个重要的方面。然而,形成玻璃质的涂层需要低的颜料份数。而由于颜料份数低,为了得到所希望的光学效果,比如像擦光的(brushed) 不锈钢的外观,进而就需要厚层。这些厚层的需要反过来有可能是不良的,尤其是由于在衬底和涂层之间热膨胀系数的显著差异。如果衬底在高温环境下使用,比如以涂敷的微晶玻璃炉灶面的形式使用,固态的玻璃质涂层可能在所发生的周期温度载荷下成片脱落或者开裂。而且衬底的强度也会下降。

发明内容

[0009] 所以本发明的一个目的就是提供这样的装饰涂层,其在玻璃和微晶玻璃上呈现出改善的耐热性和强度,并且在衬底上没有强度下降的作用,或者至少不再有任何明显的强度下降的作用。在本发明中,没有明显的强度下降指的是涂层改善了玻璃的强度,或者对其没有一点儿影响,或者只有一定程度的影响,使产品,比如像微晶玻璃灶面,仍然在整体上满足根本需要。

[0010] 通过独立权利要求的主题,已经通过非常让人吃惊的简单的方法实现了这个目的。本发明的有利的实施方案和扩展在从属权利要求中具体给出。

[0011] 因而,本发明提供制备具有装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃制品的方法,其中,至少有一种装饰颜料优选与仅仅少量的溶胶-凝胶粘结剂相混合,与溶胶-凝胶粘结剂混合的这种或者这些颜料在施用到制品的玻璃或者微晶玻璃衬底上之后,通过退火固化形成具有多孔的,优选纳米孔的,类陶瓷结构的装饰涂层。因此,所采取的工艺路线与在比如 EP 1218202 或者 EP 0729442 中所给出的不同。

[0012] 在本发明的组合物的情况下,溶胶-凝胶粘结剂和颜料不形成玻璃质涂层;相反,与其明显不同,该涂层是多孔的,或者含有孔的,并且类似陶瓷。已惊奇的发现,通过这种方法,涂层变得更有弹性,由此可以补偿在衬底和装饰涂层之间的温度膨胀系数的差异。并且,通过这样的方法,还避免了装饰涂层的成片脱落和/或装饰涂层或者衬底中降低强度的微裂纹的发展。

[0013] 用于本发明目的类陶瓷结构是这样一种涂层结构,其是无机的,在金属导电性意义上是完全非金属性的,更特别地,主要是多晶的。然而,这并不排除涂层中的小区域或者小的涂层部分,比如在固化的溶胶-凝胶粘结剂内,仍存在无定形结构的可能。另外,用于本发明目的的溶胶-凝胶粘结剂是一种作为用于涂层的其他成分,更具体的,是用于颜料的粘结剂的溶胶-凝胶。

[0014] 可供选择地或另外地,本发明的装饰涂层还可以描述成是具有固化的溶胶-凝胶粘结剂的装饰涂层,其中,该涂层体积的主要部分由填料和/或颜料颗粒形成。

[0015] 高份数的颜料颗粒意味着这类涂层可以比到现在为止已知的不透明的颜料涂层薄很多。涂层厚度优选不超过 70 微米,但通常会更薄。作为薄的层厚带来的结果是对涂敷的制品的强度至多只有轻微的影响。另外,减小了加热所带来的热应力。

[0016] 特别是在微晶玻璃上,施用可以长时间抵抗在操作中发生的比如炉灶面的相当高

的温度载荷,并且同时没有明显强度下降的耐用的附着牢固的涂层,通常是有问题的。造成这种情况的原因之一是微晶玻璃的温度膨胀低。然而,已经发现,含有高颜料份数的本发明的涂层满足这些需要。

[0017] 因而,尤其可以用本发明的方法来制备的具有装饰的玻璃或者微晶玻璃制品包括具有装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃衬底,所述装饰涂层包括多孔的,更具体的是纳米孔的,类陶瓷结构,并含有颜料和固化的溶胶-凝胶粘结剂。

[0018] 在退火过程中发生的固化过程通常有利地伴随着溶胶-凝胶粘结剂的致密化,总的来讲,伴随着这一过程可以得到更致密强度更大的涂层结构。

[0019] 具体优选的,将溶胶-凝胶粘结剂和装饰颜料以及任何其它的组分预先混合,然后将所得到的混合物施用到衬底上,然后将这样施用的涂层通过退火固化形成最终的具有多孔类陶瓷结构的装饰涂层。对于装饰涂层来讲,要得到单个组分的彻底混合,这样是尤其有利的。

[0020] 为了得到所希望的混合组分的一致性,还可以往混合物中进一步加入比如填料、溶剂或者添加剂的组分。为本发明的目的,“溶剂”一词还包括针对溶胶颗粒的分散介质。

[0021] 溶胶-凝胶粘结剂优选从由水解反应然后凝固反应生成的溶胶中制备,例如,其包括至少一种可水解的有机金属化合物,更具体地一种有机硅化合物,在醇溶液中与水发生反应,形成二氧化硅或者有机硅酸衍生物,或者其它的有机取代的氧化硅。这里,有机金属化合物是指,以简化形式,可以是有机金属化合物,或者是金属有机化合物。

[0022] 依据一种优选的扩展,溶胶-凝胶粘结剂或者溶胶至少部分包括有机金属化合物,更具体的,有机硅化合物,其中,在水解后保持附着着一种或者多种有机自由基。这样,固化的溶胶-凝胶粘结剂包含附着在金属氧化物网络上的有机成分,优选的是 SiO_2 网络。在这种情况下,有机自由基或者成分可以有利的改善比如装饰涂层的抗水性能。

[0023] 令人惊异地,这种装饰涂层是足够耐热的,可以用于重复置于高温下的玻璃或者微晶玻璃制品。在这里所想到的应用中,是涂敷的微晶玻璃炉灶面。为了在完成的装饰涂层中保留附着的有机自由基,溶胶或者溶胶-凝胶粘结剂中可以包含,例如,三烷氧基烷基硅烷,更具体的是三乙氧基甲基硅烷 (TEMS)。优选地,溶胶-凝胶粘结剂由四乙氧基硅烷 (TEOS) 基和 / 或 TEMS 基溶胶制备。特别优选采用两种成分都有的溶胶。进而,为了制备溶胶,可将三乙氧基甲基硅烷和四乙氧基硅烷混合,将混合物与水 and 优选少量的酸以及如果合适和溶剂混合,这两种混合物反应以制备出溶胶或者溶胶-凝胶粘结剂。

[0024] 在比如按如上所述制备好溶胶,并已加入到颜料中以及合适的基本决定了类陶瓷涂层的填料中后,随着加入的以及 / 或者在反应过程中形成的溶胶溶剂的至少部分挥发,进而就可生成溶胶-凝胶粘结剂。溶剂的挥发诱发凝固反应加速进行,形成具有金属氧化物网络的凝胶。特别是,溶胶中可以包括在水解中形成的和 / 或加入的醇,作为它的溶剂或者分散介质,其随后进行挥发。溶剂的挥发优选在将涂层施用到玻璃或者微晶玻璃衬底上之后进行。之后,在后续的退火过程中,剩余的水和 / 或醇从溶胶-凝胶粘结剂中去除,形成固态的金属氧化物骨架,更具体的是 SiO_2 或者有机改性的 SiO_2 骨架。

[0025] 例如,如果溶胶-凝胶粘结剂采用的是三乙氧基甲基硅烷和 / 或四乙氧基硅烷,那么,在完成的装饰涂层中的固化溶胶-凝胶粘结剂内形成作为金属氧化物骨架的 SiO_2 , 或者甲基取代的 SiO_2 。这通常是优选的,不但是因为硅烷容易处理,而且是因为用这种方法得

到的涂层具有好的阻挡效果。

[0026] 为了得到有利的装饰涂层性能,即多孔性和类陶瓷结构,装饰涂层特别优选采用这样的方式制备,颜料和任何填料的重量份数高于凝固了并固化的溶胶-凝胶粘结剂的重量份数。因此,作为它们的主要组分,这类涂层包含颜料,以及适当的填料,其进而不再按现有技术所知的方式包含在玻璃质基体中,而是用少量固化的溶胶-凝胶结合在一起。此时在涂层中的溶胶-凝胶粘结剂的份数优选地按重量不大于 40%,优选不大于 30%,更优选不大于 20%。如果涂层中的溶胶-凝胶粘结剂的份数与其它份数,更具体的是填料和颜料的比例是按体积百分数表示,所得到的值可能是不同的,因为体积份数依赖于所使用的组分的密度。

[0027] 在凝固的或者完成的涂层中的溶胶-凝胶粘结剂的体积份数优选不大于 40%。

[0028] 如果所采用的溶胶-凝胶粘结剂中含有二氧化硅,那么为了产生这种多孔的具有类陶瓷结构的足够有弹性的涂层,溶胶-凝胶粘结剂的重量份数按 SiO_2 计算,不超过涂层总质量的 25% 是有利的,优选不超过涂层总质量的 20%。

[0029] 所采用的颜料更优选是效果颜料。这里所指效果特别是金属效果,比如擦光的金属外观。本发明的这个实施方案特别适合不锈钢外观,这是特别欣赏的,并在厨具上有广泛的应用,更具体的是擦光的或者粗化的不锈钢。为此目的,装饰颜料可包含片状的颜料颗粒。用来获得金属效果的特别合适的片状颜料是比如云母片,更具体的是涂敷的云母片,以及 / 或者金属片,比如铝片。

[0030] 在一个进一步的实施方案中,可以使用发光的颜料,或者叫做发光荧光粉 (luminous phosphors),比如 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 以及 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 。还可以采用余辉时间 >1 秒的余辉颜料,比如 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 。这些物质使得可以产生新的设计效果和装饰变化。由于这些物质可以靠光和热的结合激发,可对以这种方式涂敷的玻璃或者微晶玻璃板的温暖或者热的区域给出特别的标志,这对用户提高了产品的安全性,例如在炉灶面情况中。

[0031] 在这种情况下,通过采用用高折射率的金属氧化物涂敷的云母片,可以为在涂层中的颜料的光学活性得到一个特别的好处。例如,依赖于所要得到的光学效果,可以将效果颜料与其它的耐热材料,比如玻璃颗粒,一起采用。

[0032] 这些颜料的无序排布只能产生一种弱的金属效果,就像比如在金属涂料中产生的那样。然而,已经发现,如果片状的颗粒主要按与玻璃或者微晶玻璃衬底的表面平行的方向取向,可以获得象轻微粗化的或者擦光这样的金属外观。而且还惊奇的发现,如果获得这样的外观,这种装饰涂层显著地更耐久,特别是更加抗磨损和刮擦。还惊奇地发现,这种取向可以通过加入至少一种填料来得到。特别是采用具有球形颗粒的填料可以获得特别好的取向。这样的填料可包括,例如,气相法二氧化硅,其形成小的球形颗粒。另外证明,往涂层组合物中加入胶体状分散的 SiO_2 颗粒作填料,对装饰涂层的性能是有利的。尤其证明有利的是填料的份数按重量不超过颜料-更具体的是片状颜料-或者在涂层组合物中的颜料的的质量的 40%。优选以胶体状分散 SiO_2 颗粒和 / 或者气相法二氧化硅颗粒的形式加入填料,在每种情况下,加入的份数按重量不超过颜料,具体的是片状颜料的的质量的 20%。胶体状分散的 SiO_2 颗粒,或由胶态分散体得到的 SiO_2 颗粒具有与气相法二氧化硅颗粒不同的尺寸,已经证明,两种填料颗粒的同时存在对涂层和 / 或衬底的性能,比如它们的强度,是尤其有利

的。

[0033] 作为溶胶-凝胶工艺的结果,可以在低于所用涂层组分,更具体的是颜料和填料的烧结温度下形成非常好的装饰涂层的类陶瓷多孔层状结构。将涂层加热到上述烧结温度有可能导致例如有机成分的去除或者衬底的改变,因此是不必要的。然而,为了加速水和/或醇的去除以及形成金属氧化物骨架,更具体的是 SiO_2 骨架,优选在至少 200°C 的温度下退火。DE 10313630A1 还描述了为焙烧其描述的溶胶-凝胶着色料,在 250°C 到 280°C 之间的温度。然而,特别惊奇地,基本上更高的温度已被证明对本发明的微晶玻璃上的涂层的性能尤其有利。在这种情况下,焙烧或者退火至少有时优选在至少 380°C 下进行,更优选有时在至少 400°C 下进行。在这样高的温度下焙烧即刻带来许多好处。这样通过在高温下焙烧,涂层的抗刮擦能力显著提高。还有一个好处是降低了在后来的操作中发生的因温度而导致退色。如果在操作中发生的温度在涂敷的衬底的面积上分布不均匀,在大面积涂敷或甚至在整个面积上涂敷的情况下,这种退色就会明显破坏性的呈现出来。这样的一个具体的相关例子是涂敷的微晶玻璃炉灶面,其中基本上只有炉灶区域会变热。此种情况下,仅仅在短暂的操作或者单步操作之后,明显的退色就会在炉灶区域内发生。

[0034] 一般的,已经惊奇地发现,在特别高的温度下对溶胶-凝胶涂层进行焙烧是对玻璃特别有利的,更特别是对硼硅酸盐玻璃,而且也对钠钙玻璃。已经发现,在硼硅酸盐玻璃或者钠钙玻璃上的溶胶-凝胶基颜料涂层,当在 300°C 到 450°C 之间焙烧时,通常在涂层与衬底之间呈现出最小的附着性。DE 10313630A1 描述了在硼硅酸盐玻璃上在低于 300°C 下焙烧的溶胶-凝胶涂层。由于这个温度低于涂层附着性最小的温度,因而制成了附着性很好的涂层。然而,已经惊奇地发现,不但存在这样的最小值,而且溶胶-凝胶基涂层在高于这个最小值焙烧后,具有对衬底的明显更好的附着性。而且,这不但对用于有高颜料份数的涂层的糊或混合物是如此,具体地,包括具有的溶胶-凝胶粘结剂的重量不超过 40% 的涂层,而且,更一般地,对用在玻璃上,特别是用在硼硅酸盐玻璃或钠钙玻璃上的溶胶-凝胶基颜料涂层也是如此。所以,依据本发明的另一个方面,还提供制备玻璃制品的方法,特别是具有装饰涂层的硼硅酸盐制品的方法,其中,至少一种装饰颜料与溶胶-凝胶粘结剂混合,并将这种混合了溶胶-凝胶粘结剂的颜料在制品的玻璃衬底上固化形成装饰涂层。所述的固化至少有时在高于 450°C 的温度下进行。这里在更高的在 $580^\circ\text{C} \pm 40^\circ\text{C}$ 的温度区域内确实得到了相当好的涂层性质。

[0035] 得到甚至在很长的温度暴露后仍着色牢固的涂层的一个进一步的方法是为配方采用无机增稠剂,比如有机改性的层状硅酸盐(phyllosilicates)或者二氧化硅。添加这种增稠剂,优选二氧化硅,这样可使所制糊的流变性能以这样一种方式设定,即通过例如丝网印刷或者刮涂,它可以被均匀的施用,在涂层中不会产生可见的裂纹。已经证明,在这方面适用的、可以代替常用的有机增稠剂,比如从 DE10313630A1 所知的纤维素的无机增稠剂更具体地包括气相法二氧化硅和/或胶体状 SiO_2 颗粒。加入气相法二氧化硅和/或胶体状 SiO_2 颗粒为其带来了多种好处。首先,这种填料颗粒与片状颜料颗粒相互作用,颜料颗粒因这些颗粒的加入而具有更高的与涂层表面平行的取向;其次,同时可以调节由此制得的糊的流变性。而且,气相法二氧化硅是高度温度稳定的,可以防止当采用有机增稠剂时可能发生的更严重的退色。

[0036] 还有,无机增稠剂,具体地,比如气相法二氧化硅的另一个好处是提高了其酸稳定

性。由于为水解和凝固要加酸作催化剂,因此,在溶胶-凝胶中采用纤维素或者纤维素衍生物增稠的糊只能有非常短的使用寿命,在其制备好后不得不进行非常快速的处理。相反,用气相法二氧化硅有意增稠的糊可以稳定储藏。

[0037] 与金属性涂层相比,所述装饰性加有颜料的溶胶-凝胶涂层的优点是其没有导电性,因此还可以在当需要将此涂层与触摸传感器结合的情况下使用,比如在具有底面涂层的炉面的情况下。

[0038] 为了得到不会往其中渗水的憎水涂层,往施用到衬底上的混合物中加入聚硅氧烷是进一步有利的。让人惊异地,这种涂层甚至在退火后仍能保持憎水性能。

[0039] 尽管已经发现,本发明的装饰涂层具有非常高的耐性,比如具有耐酸性,而且甚至可为保护衬底提供相当程度的阻挡效果,如果在装饰涂层上加上另外的密封,这仍然可以进一步提高。为了得到改善的抗水性,装饰涂层可以用例如有机硅树脂进行密封。利用在背面采用这种密封,由于本发明涂层中高颜料含量的结果该表面是不透明的,任何可能的退色都不会具有破坏效果。它们也可以提供对油性物质,比如食物的密封效果,这些油性物质在依据本发明设计的炉灶面的使用过程中会与装饰涂层相接触。

[0040] 而且,通过在装饰涂层上沉积金属氧化物基涂层,更具体的是 SiO_2 基涂层,可以带来阻挡效果的显著改善。适于这个目的合适技术包括溅射,化学气相沉积,具体比如等离子体诱导化学气相沉积或者来自火焰或者电晕(corona)的热解沉积。后者的好处是该工艺不需要在真空中进行。然而,也可以通过例如气相沉积。而且,有利地,还可以像装饰涂层这样,通过溶胶-凝胶涂层制备这种附加的阻挡涂层。此时,溶胶-凝胶的配方可以修改或者最简单地可以与第一种涂层的配方相同,可以加入或者不加入颜料和/或填料。以这种方式,可以用与制备装饰涂层一样的设备来制备。

[0041] 如果玻璃或者微晶玻璃制品是用燃烧加热的,这种附加的阻挡涂层是尤其有用的。这是比如用燃气加热的微晶玻璃炉灶面的情况。这里产生的一个问题是硫氧化物可能是燃烧产物之一。这些氧化物与同样是燃烧产物的水一起反应生成酸。这种酸进而会损害微晶玻璃。而采用结合密封的装饰涂层,依据本发明不但可以产生视觉上吸引人的外观,而且可以提高部件的使用寿命。

[0042] 一般地讲,尤其是在对涂层有更多问题的微晶玻璃上,为在微晶玻璃上得到更好的附着性和涂层稳定性,双层结构是特别优选的。此时,具体的,可以往第一层本发明的涂层上进一步施用一层溶胶-凝胶基涂层。在最简单的情况下,对第二种涂层采用相同的配方或者相似的配方。因此,针对本发明的这个扩展,再往衬底上施用另一层涂层,在所述涂层中至少有一种装饰颜料与溶胶-凝胶粘结剂混合;与溶胶-凝胶粘结剂混合了的颜料在制品的玻璃或者微晶玻璃衬底上通过退火固化形成具有多孔的类陶瓷结构的涂层。

[0043] 这种双层结构已经证明是得到特别有利的涂层总体性能的方法。具体地,已经发现,如果两种涂层在不同的温度下焙烧,更具体地,如果第一层在比后续施用的第二层的退火过程更高的温度下焙烧,该涂层组合的附着性可以总体上得到让人吃惊的进一步的改善。在这种情况下,已经证明,对第一种涂层至少有时在至少 350°C 温度下焙烧,对第二种涂层在不超过 300°C 的温度下焙烧是尤其有利的。优选地,该另外的涂层中也含有颜料。具体地,还可以采用与第一种涂层所使用的相同的配方,或者混合物。以这种方式将混合物施用多次,优选在施用之间退火,是特别容易完成的。因此,通过多次施用本发明的加有颜料的

溶胶-凝胶基涂层,可以得到具有多层,优选两层,装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃制品。为得到不透明的涂层,这种双层的足够的总厚度通常同样也是至多 70 微米。

[0044] 为得到光滑的牢固表面,并保护装饰涂层免于磨损,在微晶玻璃炉灶面情况中的装饰涂层优选施用在底面上。已经惊奇地发现,由于装饰涂层具有足够的导热性和耐热性,其甚至可以覆盖在炉灶面的加热区上。炉灶面甚至可以在例如加热区内具有含效果颜料,比如云母片或者相似的金属效果颜料的装饰涂层的情况下操作,这些颜料产生不透明的涂层。

[0045] 依据本发明的一个扩展,除了全面积施用装饰涂层外,装饰涂层还可以通过侧面结构来施用到衬底上。例如,这可以通过合适的印刷技术来实现,比如丝网印刷。为此目的,具体地可施用不覆盖整个面积的装饰涂层。在这种情况下,例如,不同的区域,比如用于传感器或者显示器的窗口,可以不具有装饰层。另外的可能是结合多种在组成和/或颜色和/或外观上彼此不同的涂层。为此目的,有利的,可以提供具有在外观和/或颜色上不同的装饰涂层的衬底表面的不同区域。

[0046] 依据另一个优选的扩展,在溶胶-凝胶粘结剂的溶胶的合成中形成的醇至少部分用至少一种沸点比醇更高的溶剂,或者更高沸点的溶剂的混合物来代替。此种情况下,优选至少部分使用高沸点的溶剂,高沸点的溶剂理解为是具有的沸点至少 180℃,优选至少 200℃的溶剂。在此种情况下已经证明,用两种沸点不同的溶剂的混合物,其每种沸点都比醇高,来至少部分代替醇是尤其合适的。在这种情况下,尤其优选这些溶剂中的一种是高沸点的溶剂。此时,已经发现例如乙酸丁酯和松油醇的混合物是合适的。在这种溶剂替代情况下的混合物提供了好的工艺性能,特别是通过丝网印刷。此时,较低沸点的组分确保刚施用的涂层可以在衬底上快速凝固到抑制裂纹的程度,由此得到均匀的涂层厚度。而另一方面,较高沸点的溶剂又确保糊或者备料不会在使用过程中凝固到阻塞涂层设备的程度。尤其是,已经惊奇地发现,用松油醇溶剂代替醇不但对所制备的糊的工艺性能有好处,而且对由其制得的装饰涂层的性能也有有益效果,例如,附着的牢固性,抗磨损性,渗透致密性,以及抗刮擦性。

[0047] 依据本发明,可以在溶胶中用作溶剂替代物的这类具有比乙醇高的沸点的合适的溶剂在下面的表格中列出。

[0048]

溶剂	经验化学式	沸点 [°C]
a- 松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	215-217
松油醇 (异构体混合物)	C ₁₀ H ₁₈ O	214-217
聚乙二醇 200		>250
三甘醇单甲醚	C ₇ H ₁₆ O ₄	245-255
二甘醇单甲醚	C ₅ H ₁₁ O ₃	192-195

二甘醇单乙醚	$C_6H_{14}O_3$	202
二甘醇单丁醚	$C_8H_{18}O_3$	226-234
二甘醇单己醚	$C_{10}H_{22}O_3$	260
1, 3- 二乙氧基 -2- 丙醇	$C_7H_{16}O_3$	191-192
一缩二丙二醇单甲醚	$C_7H_{16}O_3$	184
乙酸 2-(2- 乙氧基乙氧基) 乙酯	$C_8H_{16}O_4$	217-218
乙二醇单丁醚	$C_6H_{14}O_2$	168-170
乙二醇单异丙基醚	$C_5H_{12}O_2$	143
1- 甲氧基 -2- 乙酸丙酯	$C_6H_{12}O_3$	148-151
乙酸 2- 丁氧基乙酯	$C_6H_{18}O_3$	192
4- 羟基 -4- 甲基 -2- 戊酮	$C_6H_{12}O_2$	168
二甲苯 (异构体混合物)	C_8H_{10}	137-143

[0049]

1- 甲基 -2- 吡咯烷酮	C_5H_9NO	202
n- 乙酸丁酯	$C_6H_{12}O_2$	124-127
乙酰乙酸乙酯	$C_6H_{10}O_3$	180
乙酰丙酮	$C_5H_8O_2$	140

[0050] 而且,已经发现,本发明的这类涂层基本上没有强度上的降低。这样涂敷后的制品的强度甚至与未涂敷的制品相比还提高了。不论何种情况,依据本发明的一个实施方案,涂敷后的制品的断裂强度与未涂敷的制品相比降低不超过 5%。例如,如果依据标准 IEC 60068-2-75 或者 EN 60335-1 进行弹簧锤测试,如果确实涂敷后的制品不比未涂敷的制品强,由此得到的断裂时弹簧锤上的平均力的下降不超过 5%。

[0051] 在下文中,结合工作实施例和附图对本发明进行阐述,相同的以及相似的组元用相同的参考符号表示,不同工作实例的特征可以彼此结合。

附图说明

[0052] 图 1 所示是具有本发明的装饰涂层的玻璃或者微晶玻璃衬底的截面示意图。

[0053] 图 2 和 3 所示是没有添加和添加有填料的装饰涂层的电子显微照片。

[0054] 图 4 是本发明的涂敷后的微晶玻璃炉灶面的平面图。

[0055] 图 5 是图 1 中所示实施方案的变形,具有双层装饰涂层;以及

[0056] 图 6 所示是双层装饰涂层的电子显微照片。

具体实施方式

[0057] 图 1 所示的是具有装饰涂层的本发明的玻璃或者微晶玻璃制品 1 的截面示意图。在这个实施例中,玻璃或者微晶玻璃制品 1 包括玻璃或微晶玻璃衬底 3,具有面 5 和 7。具体地,制品 1 可以是微晶玻璃炉灶面。在衬底 3 的面 5 上,施用了本发明的装饰涂层 9。如果制品 1 是微晶玻璃炉灶面,那么为了防止使用对涂层所造成的磨损,装饰涂层 9 特别优选施用在炉灶面的底面上。

[0058] 为了制备装饰涂层 9,将装饰颜料与溶胶-凝胶粘结剂混合,然后将与溶胶-凝胶粘结剂混合了的颜料在制品 1 的玻璃或微晶玻璃衬底 3 上通过退火固化制成装饰涂层 9。依据本发明,在这种情况下,没有形成颜料包括在基体中的玻璃质涂层;相反,形成具有多孔的类陶瓷结构的涂层。因而,涂层 9 主要是多晶的。

[0059] 为了得到金属效果,在这个实施例中的装饰颜料包含片状的颜料颗粒 13。为此目的,可以采用含有云母片更具体地是涂覆了的云母片的效果颜料。特别是,另一个可能是金属片颜料,比如铝片颜料和/或具有玻璃颗粒的颜料。而考虑到它们的高耐热性,优选云母颜料和其它的具有耐热性物质,比如像玻璃的效果颜料。

[0060] 除了颜料颗粒 13 外,在涂层 9 中还存在填料颗粒 17。填料颗粒 17 和装饰颜料颗粒 13 靠溶胶-凝胶粘结剂 11 结合起来形成固态涂层,颜料颗粒 13 和填料颗粒 17 的重量份数高于凝固并固化的溶胶-凝胶粘结剂 11 的重量份数。在图 1 所示的装饰涂层 9 的情况下,溶胶-凝胶粘结剂 11 的份数优选按重量不超过涂层总质量的 40%,优选按重量不超过 30%,特别优选按重量不超过 20%。溶胶-凝胶粘结剂 11 高固态份数的结果,或者低份数的结果是,保持了孔 15。总体具有多孔性的涂层证明比玻璃质装饰涂层明显更加柔韧,因此可以补偿衬底 3 和涂层 9 之间的温度膨胀系数的差异。还可以与图 1 所示的情况不同,孔可以形成在填料颗粒和颜料颗粒之间,这些孔而后被固化的溶胶-凝胶粘结剂部分填充。

[0061] 特别优选溶胶-凝胶粘结剂由基于四乙氧基硅烷和三乙氧基甲基硅烷的溶胶制备。三乙氧基甲基硅烷是一种有机硅化合物,在水解和凝固后,具体地,在完成的装饰涂层 9 中,其中保留有附着的有机自由基。为了制备尽管多孔但抗水的装饰涂层,这是有利的。而且,有机成分提高了涂层的柔韧性。

[0062] 此种情况的涂敷操作优选按如下进行:

[0063] 用 TEOS 和 TEMS 制备混合物。可以用醇作另外的溶剂。进一步,将水性的金属氧化物分散物,更具体是 SiO_2 分散物以胶体状分散 SiO_2 颗粒的形式与盐酸混合。另外,为了均匀的目的,可以对两种混合物进行搅拌。然后将二者混合在一起。然后为了得到溶胶,将该组合物有利地熟化一定时间,例如大概一个小时,优选采用搅拌。在制备这种组合物的同时,将颜料和其它任何的填料称重,然后将这些固态组分加入到上述组合物中并分散。优选加入气相法二氧化硅作填料。在完成的涂层 9 中,气相法二氧化硅和/或胶体状 SiO_2 分散物形成球形填料颗粒。以胶体状分散的 SiO_2 颗粒形式的填料以及另外加入的填料,比如气相法二氧化硅份数的量,在每种情况下,按重量少于片状颜料质量的 20%。此时,总体填料颗粒 17 的重量份数优选按重量不超过颜料颗粒 13 重量份数的 40%。而且,气相法二氧化硅和

/ 或胶体状 SiO_2 分散物中的 SiO_2 颗粒为所施用的糊提供所需要的粘度, 因此可以同时作为耐高温的流变性添加剂, 或者作为耐高温的增稠剂。

[0064] 依赖于将该组合物施用到衬底上的方式, 可以往此混合物中加入不同的溶剂, 流变性添加剂, 以及其它辅助剂。在此情况下, 为得到憎水涂层, 尤其考虑加入聚硅氧烷。

[0065] 为了减少为涂层有效牢固附着所需要的增稠剂的量, 以及同时确保着色料具有好的使用寿命所需要的高沸点溶剂足够的量, 特别是在通过丝网印刷涂敷时的丝网上, 并由此确保无故障的制备工艺, 在溶胶合成过程中形成的醇, 或者乙醇, 要最大可能程度的用具有不同沸点的溶剂的混合物来代替, 而这些溶剂每种都要具有比所替代的乙醇高的沸点。实现此目的优选采用乙酸丁酯和松油醇的混合物。这里, 乙酸正丁酯的沸点是大约 126°C , 松油醇的沸点是大约 219°C 。

[0066] 此种情况下一种令人惊异的副作用是这种组合溶剂替代不但有助于着色料或者糊的印刷, 而且使所得到的涂层更致密并整体减少了湿气渗透性, 另外还更能抵抗食物痕迹, 比如油。

[0067] 作为醇挥发的结果和在水解的 TEOS 和 TEMS 部分凝固反应方面的结果, 凝胶以金属氧化物凝胶的形式转移到溶胶-凝胶粘结剂中。尤其在将这种组合物施用到衬底上之后, 这种作用加速发生, 由此伴随凝胶的形成涂层凝固。此时, 具体地, 由 TEOS 和 TEMS 形成 SiO_2 网络, 更具体地, 是至少部分甲基取代的 SiO_2 网络。

[0068] 接下来, 将衬底 3 与预先凝固的涂层 9 一起退火, 在退火过程中完成形成 SiO_2 网络的反应。为加速反应而进行的退火优选在至少 200°C 的温度下进行, 尤其优选在至少 400°C 下进行。退火还伴随涂层 9 的致密化。此时, 在凝固完成的涂层 9 中, 溶胶-凝胶粘结剂 11 的重量份数按 SiO_2 计算不超过涂层总质量的 25%, 优选不超过涂层总质量的 20%。

[0069] 而且, 在图 1 中所示的实施方案中, 片状颜料颗粒 13 主要沿与衬底 3 的表面 5 平行的方向取向。这不是意味着薄片的表面严格平行于衬底的表面。而是为了有意表述这样的事实, 颜料颗粒表面法线的角分布不是随机的, 而是在衬底表面的表面法线方向上呈现出明显的最大值。已经令人惊异地发现, 通过使用上述以球形填料颗粒 17 为特征的填料, 这种效果可以非常容易地获得。

[0070] 除了片状颜料或者替代片状颜料还可以加入发光颜料, 或者那些称为荧光粉的物质, 比如 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , 和 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ 。

[0071] 图 2 和图 3 对比给出了没有填料的涂层(图 2)和具有填料的涂层(图 3)的电子显微照片。在涂层中没有填料时, 在涂层 9 中效果颜料的云母片明显地无序排列。相反, 在图 3 所示的示例实施方案中往涂层 9 的组合物中加入了球形 SiO_2 颗粒形式的填料。这里明显可以看出, 效果颜料云母片的取向明显平行于衬底表面, 如在图 1 中的截面示意图所示的那样。这里, 非常细的球形填料颗粒确保了云母片非常有序的平行于衬底。这类涂层不但呈现出更明显的金属效果, 而且还呈现出改善了的抗刮擦性和抗磨损性。

[0072] 而且, 在图 1 所示的示例实施方案中, 在装饰涂层 9 上已经施用了密封层 20。例如, 为了改善涂层的抗水性能, 该密封层可以包含硅树脂。然而, 另外或可供选择地, 涂层 20 还可以是 SiO_2 基的阻挡涂层。涂层 20 可以通过例如溅射, 气相沉积, 等离子体诱导化学气相沉积或者其它的比如利用火焰或者电晕的热解沉积来施用。另外的溶胶-凝胶涂层是一个进一步可能的例子。

[0073] 进而,利用这种密封层 20,可以和同样发挥一定的阻挡性能的装饰涂层 9 一起有效防止比如微晶玻璃被在燃气加热过程中形成的硫酸损害。锂铝硅酸盐微晶玻璃尤其可以被硫酸腐蚀。因此,本发明不但能提供特别耐用的装饰涂层,而且还能增强微晶玻璃的耐用性。

[0074] 图 4 所示是本发明的涂敷的微晶玻璃炉灶面的底面 5 的平面图。该炉灶面具有多个加热区 25,在其下面加热组件放置在炉子里。例如,所述加热区可以用在上表面的进一步装饰来标志。在这个实施方案中,装饰涂层 9 不但可以覆盖在加热区 25 周围的区域上,而且可以覆盖在炉灶面的加热区 25 本身上。

[0075] 如图 4 中的实施例所示,有利地,装饰涂层 9 还可以具有侧面结构,而在衬底 3 的表面区域内不具有装饰涂层。在图 4 所示的实施例中,这个目的靠没有用装饰涂层覆盖的区域 27 实现。由于缺少装饰涂层 9,这个区域 27 可以有意用于传感器阵列和 / 或其它的显示器,其在炉灶面 1 的下面保持可见性。

[0076] 而且,还可以使衬底 3 表面的不同区域上具有在组成和 / 或外观和 / 或颜色上不同的装饰涂层。例如,在炉灶区 25 内的装饰涂层,可以在组成、颜色或者外观上与周围的区域不同。例如,这可以具有美观功能或者其它的可以区分出炉灶区 25 的功能。

[0077] 还可以通过不同的涂层组合物将炉灶区 25 区域内的涂层的光学或者物理性能与周围的区域区分开。例如,可能希望在炉灶区 25 的区域内提供尤其温度稳定的涂层 9。

[0078] 在做饭用的炉灶面上,本发明的装饰涂层 9 不但是足够耐热的,而且还对加热元件产生的热具有足够的导热性。特别是,已经发现即使在热区 25 内,装饰涂层在长期使用后不会发生外观改变。除了在整个面积上涂敷所得到的美观效果外,在加热区的区域内的涂层 9 因为还对腐蚀气体,比如在燃气加热中形成的硫氧化物,具有阻挡效果,从而是非常有用的。

[0079] 图 5 所示的是图 1 所示示例实施方案的一个变形。在图 5 所示的涂层中,装饰涂层也包括多个叠层,此时,装饰涂层包括两个叠层 9 和 10;每层的配方都与图 1 中的涂层 9 所采用的相似。因而,两个叠层 9 和 10 都通过施用含溶胶 - 凝胶粘结剂、填料和颜料的糊,然后固化来制备。在这种情况下,已经证明,在涂层 19 施用之前,使先施用的涂层 9 固化是尤其有利的。具体地,涂层 9 在至少 350℃ 例如 500℃ 的较高温度下焙烧,第二涂层在不超过 300℃,比如 200℃ 的较低温度下焙烧。这种双层避免了在只施用一次这种混合物的情况下可能产生的孔,特别是在适合丝网印刷并具有相应的流变性能的糊的情况下。

[0080] 图 6 所示是这种双层装饰涂层的电子显微照片。由于片状颜料颗粒的不同取向,装饰涂层的这两层 9 和 10 可以明显区分开。与随后施用的涂层 10 相比,下面的或者首先施用的涂层 9 的颜料颗粒呈现出高度的取向性。第一个涂层 9 的片状颜料颗粒主要按平行于衬底 3 的表面取向,产生了与图 3 所示涂层相似的光泽效果。

[0081] 在所示的示例实施方案中,下面的层,涂层 9 的厚度大约为 6 到 10 微米。另一层,涂层 10 的厚度在从 10 微米到 15 微米之间的范围内。在这个示例实施方案中,涂层 9 在 400℃ 焙烧,涂层 10 仅在 200℃ 焙烧。作为较低焙烧温度的结果,有机成分,更具体地,所加入的聚硅氧烷被保留下来,这样,总体上,可以制备同时具有改善的抗水和抗油性能的憎水涂层。

[0082] 对本领域技术人员来讲,本发明显然不局限于上面所述的示例实施方案,而是可

以用不同的方式进行。特别是,单个示例实施方案的特征还可以彼此结合。

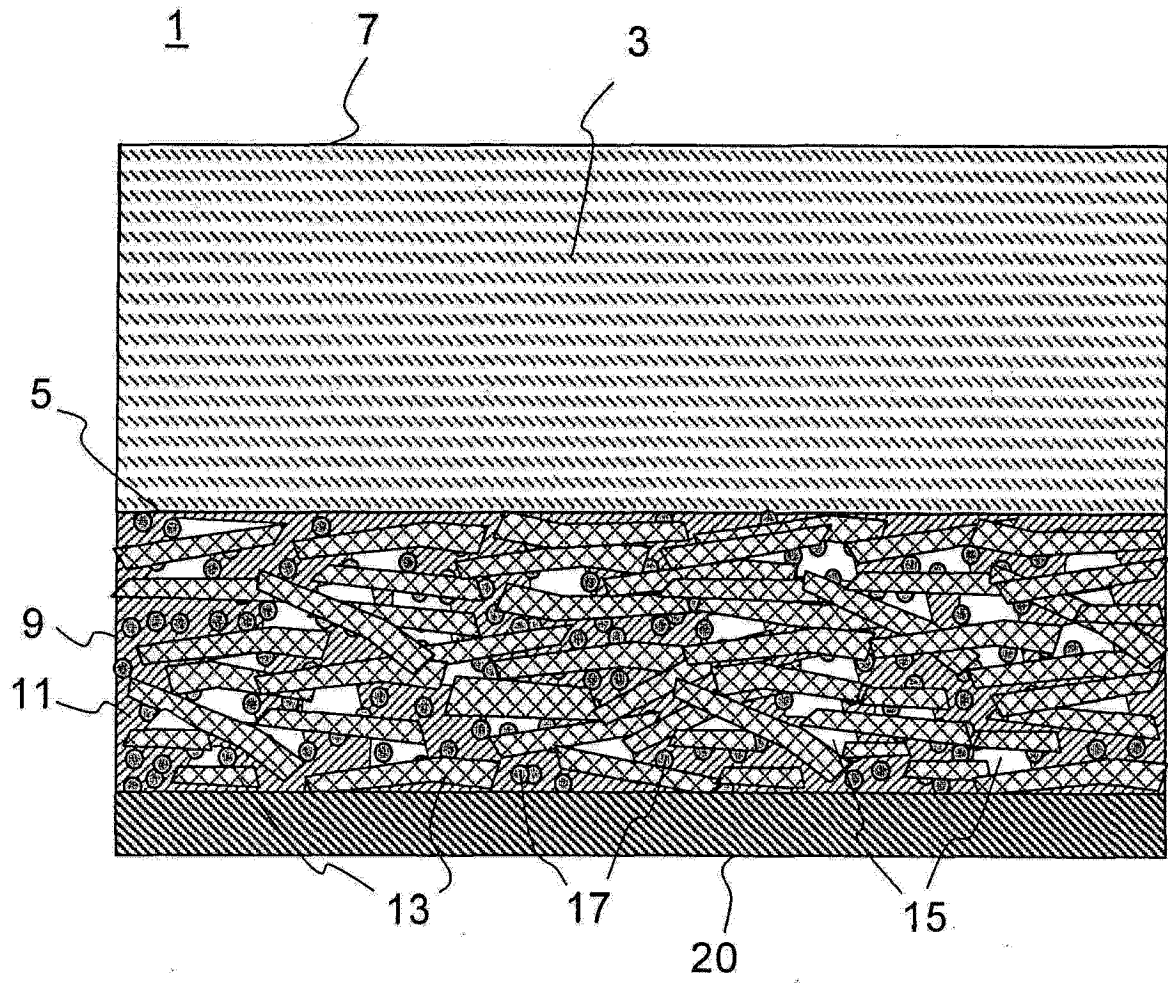


图 1

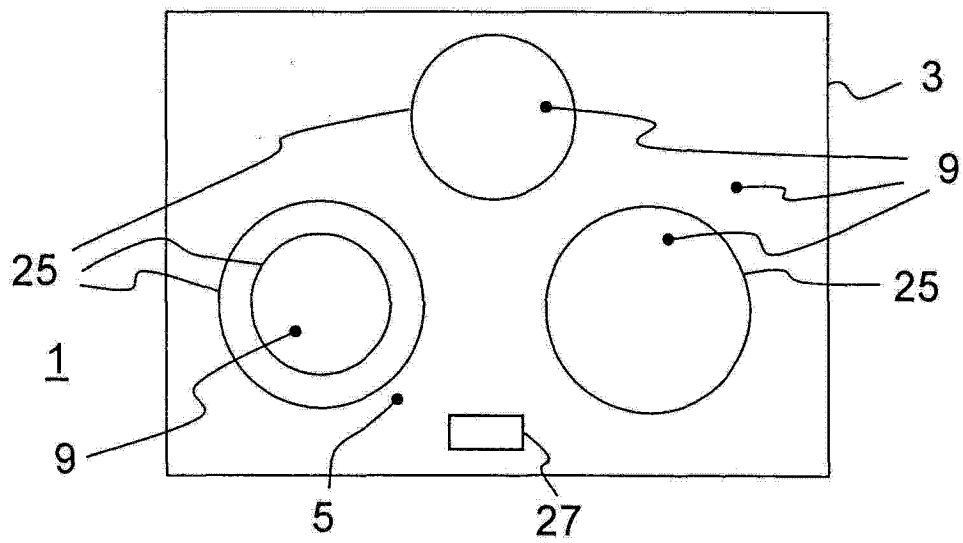


图 4

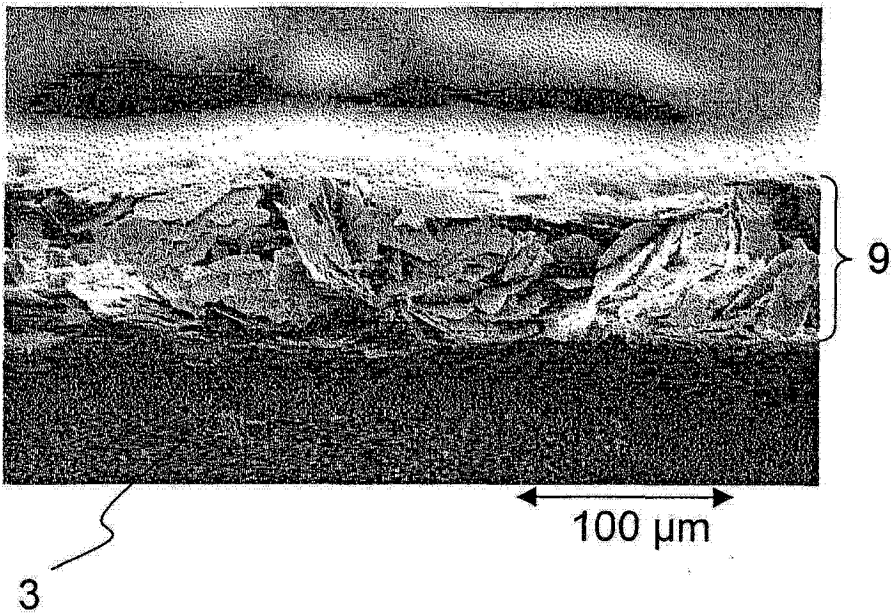


图 2

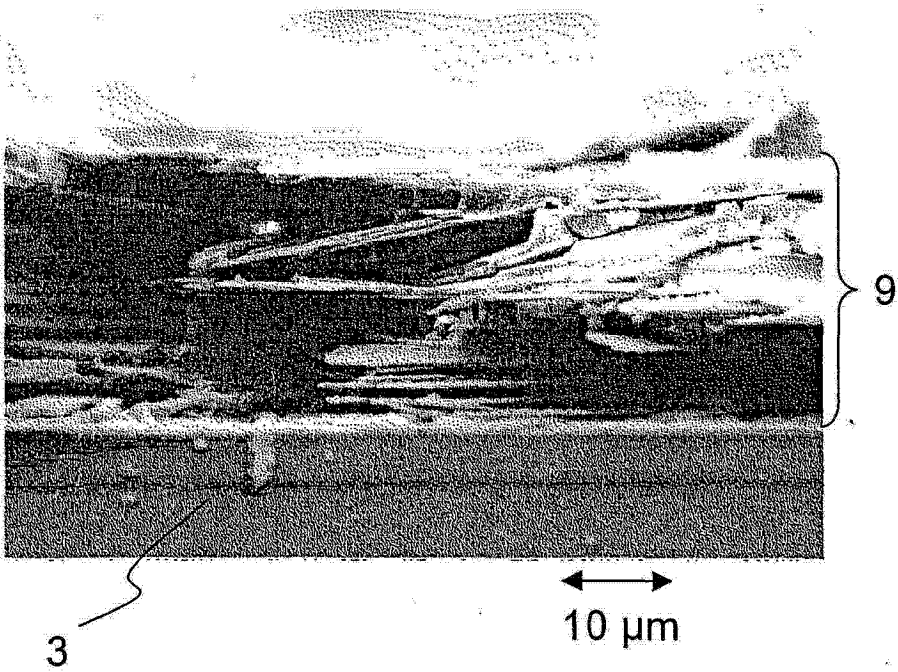


图 3

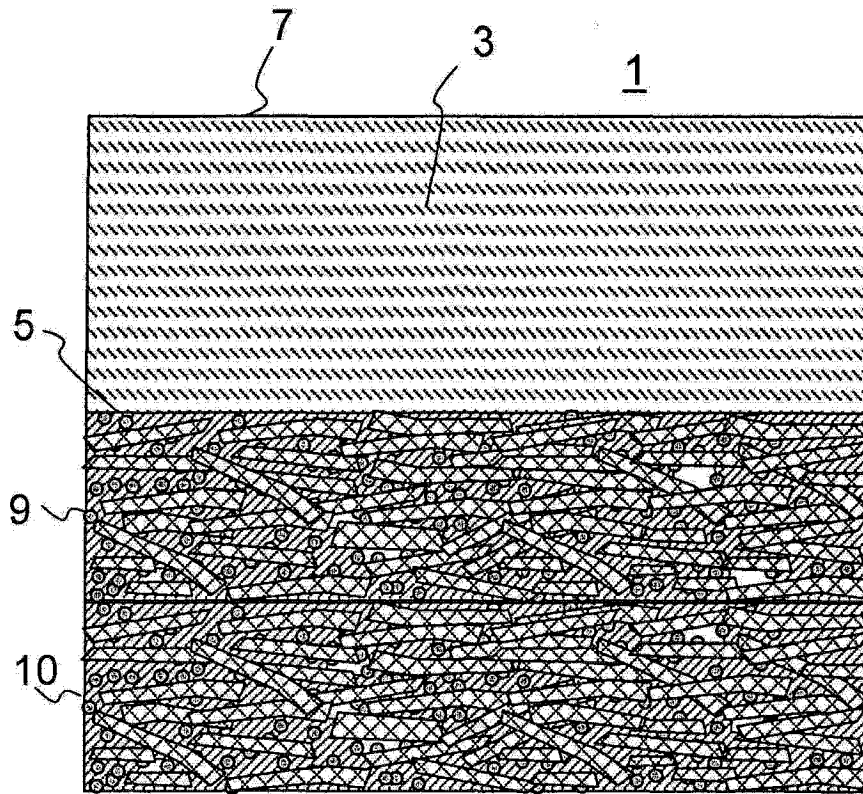


图 5

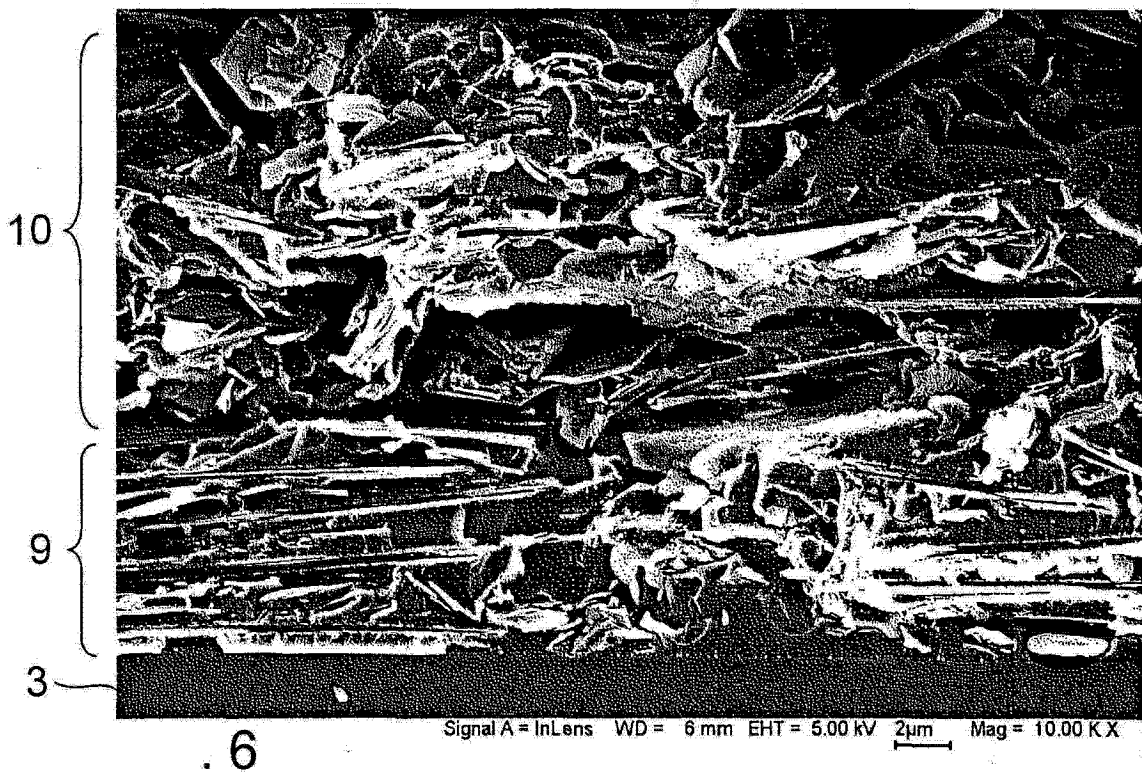


图 6