(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113165962 B
(45)授权公告日 2024.06.25

(21)申请号 201980084688.7
(22)申请日 2019.12.16
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113165962 A
(43)申请公布日 2021.07.23
(30)优先权数据
1873557 2018.12.20 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/085310 2019.12.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/127020 FR 2020.06.25

(73)专利权人 尤罗科拉公司
地址 法国蒂耶里堡
(72)发明人 R·维昂迪耶 E·吕艾
P·维拉托
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 黄念 杨思捷

(51)Int.Cl.
C03C 17/00(2006.01)
(56)对比文件
WO 2018167413 A1,2018.09.20
审查员 谢伟伟

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

玻璃陶瓷制品

(57)摘要

本发明涉及一种制品,尤其是炉灶板或家具元件,包括至少一个由玻璃陶瓷制成的基材,如板,所述基材在至少一个区域涂有涂料,所述涂料至少包括:-1)具有甲基和苯基的有机硅树脂,-2)一种或多种片状无机填料,其具有小于2μm的厚度,并且对于所述填料的至少80重量%,具有10μm-65μm的横向尺寸,其至少包括:2a)一种或多种云母,和2b)滑石和/或一种或多种碳酸盐,-3)一种或多种黑色颜料。本发明还涉及用于制备所述制品的方法。

CN 113165962 B

1.一种玻璃陶瓷制品,其包括至少一个由玻璃陶瓷制成的基材,所述基材在至少一个区域涂有涂料,所述涂料至少包含,相对于所述涂料的重量:

-1)20重量%至50重量%的具有甲基和苯基的有机硅树脂,

-2)5重量%至低于20重量%的一种或多种片状无机填料,其具有小于2μm的厚度,并且对于所述填料的至少80重量%,具有10μm-65μm的横向尺寸,其至少包括:2a)一种或多种云母,和2b)滑石和/或一种或多种碳酸盐,其中术语"横向尺寸"应理解为对于每个片状无机填料在所述片状无机填料的平面内的长度和宽度;

-3)10重量%至30重量%的一种或多种黑色颜料。

2.根据权利要求1所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于所述涂料的有机硅树脂不含一种或多种以下官能团:卤素、环氧基、烯基、炔基、巯基或硫醇,或丙烯酸。

3.根据权利要求1至2中任一项所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,相对于存在的有机硅树脂的总重量,所述涂料包含至少75重量%的包含甲基和苯基的有机硅树脂,并且所述涂料不含醇酸类型和/或环氧类型和/或聚酯类型和/或甲基类型的有机硅树脂,其中所述甲基类型的有机硅树脂是指其中有机取代基仅由甲基组成的有机硅树脂。

4.根据权利要求1至2中任一项所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,有机硅树脂的含量为所述涂料的28重量%至40重量%。

5.根据权利要求1至2中任一项所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,所述片状无机填料的含量为8重量%至低于20重量%,或相对于涂料按体积计为1%至10%。

6.根据权利要求1至2中任一项所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,颜料的含量为涂料的15重量%-30重量%,并且颜料颗粒的至少50%具有小于1μm的尺寸。

7.根据权利要求1至2中任一项所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,所述涂料涂层的厚度为20至40μm。

8.根据权利要求1至2中任一项所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,所述涂料涂层具有小于5的亮度L*。

9.根据权利要求1至2中任一项所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,所述玻璃陶瓷制品为家具元件。

10.根据权利要求2所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,所述涂料的有机硅树脂是一种或多种聚苯基甲基硅氧烷树脂和/或一种或多种聚二苯基二甲基硅氧烷树脂。

11.根据权利要求5所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,滑石和/或碳酸盐的含量为涂料的5重量%-15重量%,并且云母的含量为涂料的3重量%-12重量%。

12.根据权利要求2所述的玻璃陶瓷制品,其特征在于,所述烯基选自乙烯基和烯丙基。

13.一种制备根据权利要求1至12中任一项所述的玻璃陶瓷制品的方法,根据该方法,玻璃陶瓷基材在至少一个区域中涂覆有至少包括以下物质的涂料:

-1)具有甲基和苯基的有机硅树脂,

-2)一种或多种片状无机填料,其具有小于2μm的厚度,且对于所述填料的至少80重量%,具有10μm-65μm的横向尺寸,其至少包括:2a)一种或多种云母,和2b)滑石和/或一种或多种碳酸盐,

-3)一种或多种黑色颜料。

14.根据权利要求13所述的方法,其特征在于,通过丝网印刷将涂料施加到由玻璃陶瓷

制成的基材上,并在350-480℃的温度下焙烧40-60分钟。

15.根据权利要求14所述的方法,其特征在于,所使用的丝网印刷丝网的每厘米纱线数为32-43根纱线/厘米。

玻璃陶瓷制品

[0001] 本发明涉及玻璃陶瓷领域。更具体地,它涉及一种玻璃陶瓷制品(或产品),特别地用于覆盖或接收加热元件(例如炉灶板、烤箱门、壁炉插件、防火板等)和/或用于作为家具的表面(必要时,通过结合加热元件,在例如用于厨房或餐厅的中央岛的情况下)。术语“玻璃陶瓷制品”应理解为基于由玻璃陶瓷材料制成的基材(例如玻璃陶瓷板)的制品,必要时,所述基材可以被提供有对于其最终用途所需的附件或附加元件(装饰或功能元件),物品可以表示单独的基材和配备附加配件的基材(例如配备控制面板、加热元件等的炉灶板)。

[0002] 存在多种常用的玻璃陶瓷产品,特别地玻璃陶瓷炉灶板,在家用电器商、电器制备商和用户中都取得了巨大的成功。这种成功尤其解释为这些板的美观和易于清洁。

[0003] 玻璃陶瓷来源于玻璃,称为前体玻璃(或母玻璃或生玻璃),其特定的化学组成允许通过称为陶瓷化处理的适当热处理来实现受控结晶。这种特定的晶体部分结构赋予玻璃陶瓷独特的性能。

[0004] 当前存在不同类型的玻璃陶瓷板,每种变体都是重要研究和大量测试的结果,因为修改这些板和/或它们的生产方法而没有对所需性能的不利影响的风险是非常棘手的:特别地,为了能够用作炉灶板,玻璃陶瓷板通常必须在可见光区域的波长中具有透射率,该透射率是足够低的以隐藏至少一部分未工作的下伏加热元件并且同时是足够高的,使得根据情况(辐射加热、感应加热等),为了安全目的,用户能够视觉检测处于运行状态的加热元件;在特别地具有辐射加热元件的板的情况下,它还应该在红外区域的波长中具有高透射率。玻璃陶瓷板还必须具有在其使用领域中所要求的足够的机械强度。特别地,为了能够用作家用电器领域中的炉灶板或家具的表面,玻璃陶瓷板必须具有优良的对压力、对冲击(器具的支撑和掉落等)等的抵抗强度(例如,根据标准EN60335-2-6所定义)。

[0005] 目前最普遍的炉灶板是深色的,特别地黑色,但也存在具有较浅外观的板(特别地白色,例如具有至少50%的雾度,如专利FR2766816中所述),甚至被提供有不透明涂层的透明板。

[0006] 在已知用于玻璃陶瓷板的(功能性和/或装饰性)涂层中,传统地找到基于玻璃料和颜料的搪瓷和某些耐高温的涂料,例如基于有机硅树脂(主要是有机硅醇酸树脂类型)涂料。搪瓷尤其具有能够在陶瓷化之前被沉积在前体玻璃(或母玻璃或生玻璃)上并且能够在陶瓷化期间被焙烧,并且还具有能够承受高温(允许对板使用不同的加热方式)的优势;然而,它们会局部降低玻璃陶瓷板的机械强度并可能剥落,特别地对于非常厚的沉积物或多道次的沉积物,此外难以获得某些强烈的颜色(特别地在单道次中),搪瓷的焙烧通常会导致出现不希望的色调(例如对于黑色搪瓷的棕色或灰色)。特别地,使用传统的搪瓷很难在玻璃陶瓷表面上获得强烈的黑色或白色装饰,而没有干扰色调。

[0007] 涂料,就其而言,如果需要的话,它可以施用多层,并且可以呈现出各种颜色;然而,它必须在陶瓷化后进行施用,因此需要额外的焙烧,而且在炉灶板的情况下,它通常仍然受限于用于感应炉的板(在较低温度下运行)。此外,如同对于搪瓷,很难获得强烈的黑色或白色装饰。尤其是“深黑色”的颜色是很难达到的。在现有的基于有机硅树脂的配制剂中,黑色颜料不是热稳定的,这会导致颜色发生变化,并且特别需要提供高比例的颜料,此外,

有机硅粘合剂大部分被颜料吸收,从而最后产生一种在机械上脆性涂料膜,在热机械应力的作用下,视情况而定可能会裂开或分层。因此,现有的耐高温黑色涂料通常不是足够黑和/或不充分粘附到玻璃-陶瓷基材上和/或不能充分耐受在本发明中的目标应用中所需的某些热机械应力。为了使这些缺点最小化或获得更强烈的颜色,特别需要用涂料(特别地透明的)和/或有机金属糊(特别地黑色)或树脂层覆盖现有的涂料,然而,这些解决方案更昂贵,并且视情况而定不能防止形成裂缝。

[0008] 还存在基于反射层的涂层,其特别地允许通过与搪瓷或涂料层并置而获得出于美学和/或功能原因所需的效果;然而,这些涂层通常更昂贵,因为它们需要特定的安装,它们的制备,在陶瓷化后离线进行,是更加复杂或棘手的,而且它们如同涂料,被限于用于感应炉的板(在炉灶板的情况下)。

[0009] 本发明的目的是提供一种新型玻璃陶瓷制品(特别地一种新型玻璃陶瓷板,其旨在例如覆盖或接收加热元件,例如炉灶板,和/或任选地旨在用作家具的表面,必要时与加热元件结合),其基于由玻璃陶瓷制成的基材,特别地透明的基材,在至少一个区域中具有强烈的持久的深色涂层,而不管在必要时施加在所述涂覆的基材上的热机械应力,该涂层具有良好的机械强度、耐热性和耐磨性以及良好的持久性,是经济的且获得简单并且充分粘附到玻璃陶瓷上,同时尽量少地使所述玻璃陶瓷脆化。

[0010] 该目的已通过根据本发明的制品(或产品)实现,该制品特别地是炉灶板或可移动元件(家具或家具的一部分),所述制品包括至少一个由玻璃陶瓷制成的基材(或由其形成),例如板,所述制品和/或所述基材特别地旨在与(特别地覆盖或接收)至少一种光源和/或至少一种加热元件一起使用和/或旨在用作家具的表面(必要时,与一个或多个加热元件和/或一个或多个光源组合),所述基材在至少一个区域中涂有涂料,该涂料至少包含(或由以下物质组成):

[0011] -1)具有甲基和苯基的有机硅树脂,

[0012] -2)一种或多种片状无机填料,其具有小于2μm的厚度,并且对于至少80重量%的所述填料,具有为10μm-65μm(包括端值)的横向尺寸(或D80),其至少包括:2a) 一种或多种云母,和 2b)滑石和/或一种或多种碳酸盐,

[0013] -3)一种或多种黑色颜料。

[0014] 根据本发明的制品包含至少一个玻璃陶瓷基材或由其形成。优选地,该基材(或制品本身,如果其仅由基材形成)是特别用于覆盖或接收至少一个光源和/或一个加热元件的板。该基材(或分别地该板)通常具有几何形状,特别地矩形,甚至是正方形,甚至是圆形或椭圆形等形状,并且通常具有在使用位置上的“上部”或“外部”面(可见面或朝向用户的面),在使用位置上的另一个“下部”或“内部”面(通常被隐藏,例如在家具的框架或外壳中),以及边缘面(或侧面或厚度)。上部面通常是平坦且光滑的,但也可具有至少一个突出区域和/或至少一个凹陷区域和/或至少一个开口等。根据本发明,下部面优选是平坦和光滑的,但必要时,也具有结构化。

[0015] 玻璃陶瓷基材的厚度尤其是至少2mm,特别地至少2.5mm,并且有利地小于15mm,特别地大约3至15mm,特别地3至6mm。基材优选是平坦的或几乎平坦的板(尤其偏离板的对角线的偏差小于0.1%,并且优选地约零)。

[0016] 基材可以基于任何玻璃陶瓷,该基材有利地具有零或几乎为零的CTE,尤其是在

20-300℃之间小于(绝对值)$30\times10^{-7}K^{-1}$,尤其在20-300℃之间小于$15\times10^{-7}K^{-1}$,甚至低于$5\times10^{-7}K^{-1}$。

[0017] 优选使用透明或半透明基材,特别地基于本征地具有大于50%,尤其在50%和90%之间的光透射T_L(在可见波长范围内积分)的玻璃陶瓷。术语"本征地"被理解为表示该板本身具有这样的透射率,而不存在任何涂层。透光率T_L根据标准NF EN 410使用光源D65进行测量,并且是总透光率(在介于0.38μm和0.78μm之间波长的可见光区域内积分),同时考虑了直接透射率和可能的漫透射率,例如,测量使用配备有积分球的分光光度计进行实施,随后必要时根据标准NF EN 410将给定厚度下的测量值转换为4毫米的参考厚度。

[0018] 特别地,可以使用透明的玻璃陶瓷基材,该基材通常包含在残留玻璃相内的β-石英结构的晶体并且具有有利地绝对值小于或等于15×10^{-7}/℃的膨胀系数,甚至5×10^{-7}/℃,例如,这种玻璃陶瓷就是Eurokera公司以KeraLite名称出售的板材的那些。该玻璃陶瓷可特别具有如以下列编号公开的专利申请中所述的组成:WO2013171288、US2010167903、WO2008065166、EP2086895、JP2010510951、EP8209086、WO 2008065167、US 2010099546、JP2010510952和EP0437228中,该玻璃陶瓷尤其是铝硅酸锂玻璃陶瓷。必要时,该基材/玻璃陶瓷也可以在其主体中着色和/或是半透明的。

[0019] 根据本发明,基材被提供(或装备或涂覆)有如根据本发明定义的涂料(或由涂料制成的涂层或涂料层)(该涂料通过其初始组分进行定义,其组成是在必要时的干燥和焙烧之前)施加到基材上(在)至少一个面的一个或多个区域(特别地(上部或下部)主面之一)通常是其下面或内面上(或之中)的组成,特别地在所述面(的表面)的大部分(至少50%,优选至少75%,甚至至少90%),甚至全部,必要时显示设备或显示设备/显示区除外(其中没有涂层或比所述面的底涂层(或主要涂层)更不透明的涂层是优选的,以隐藏关闭时的所述显示器,但当它们工作时允许它们的光通过)。必要时,根据本发明的涂料也可以局部使用,以便特别地形成装饰性和/或功能性图案(例如限定加热区),必要时通过使用第二涂层(也由根据本发明的涂料形成),例如具有不同的色调或不透明度的涂层,或任选地由不同性质的另一种涂料或层形成)以覆盖基材的其它部分和/或形成对比。

[0020] 所述涂料特别使用至少一种或多种选自具有甲基和苯基的树脂的有机硅(或聚硅氧烷)树脂作为粘合剂,尤其被称为"甲基/苯基类型的有机硅树脂",这些树脂具有甲基和苯基(或官能团或基团)作为有机基团或取代基(或通过或通过加成-或加入或并入-进行官能化或被取代或被改性或通过加成被改性)。根据本发明使用的甲基/苯基类型的有机硅树脂特别是其中有机取代基基本上或唯一由甲基和苯基(或官能团)组成的树脂类型,与其它类型的有机硅树脂形成对比,其它类型的有机硅树脂如"甲基类型"有机硅树脂(也就是说,其中有机取代基由(仅)甲基组成(因此不含苯基)),或由有机树脂(如由醇酸、环氧树脂或聚酯树脂)改性的有机硅树脂,特别表示为"环氧(改性)类型树脂"(被环氧基杂化/改性/取代)或"醇酸(改性)类型树脂"(被醇酸基杂化/改性/取代)或"聚酯(改性)类型树脂"(被聚酯基团杂化/改性/取代)等。根据本发明选择的这些树脂尤其不含一种或多种以下基团或官能团(或不被其官能化):卤素、环氧基、聚酯、烯基、乙烯基、烯丙基、炔基、巯基或硫醇或丙烯酸。优选地,根据本发明的涂料包含,作为有机硅树脂,至少75重量%(相对于存在的有机硅树脂的总重量)的甲基/苯基类型有机硅树脂,尤其至少80%,有利地100%的甲基/苯基类型有机硅树脂。特别地,根据本发明的涂料不含醇酸(改性)类型和/或环氧(改性)类型

和/或聚酯(改性)类型和甲基类型的有机硅树脂。

[0021] 所用的有机硅树脂可以特别以(共)聚合物和/或低聚物的形式存在,它们特别地可交联的或必要时已经交联的。这些树脂有利地是无色的并且有利地具有大于350℃,尤其在350℃-700℃之间的分解温度,以及尤其在2000-300000g/mol(或道尔顿)的重均分子量。优选用于根据本发明的涂料中的有机硅树脂尤其为一种或多种选自聚苯基甲基硅氧烷(或苯基甲基硅氧烷聚合物)和/或聚二苯基二甲基硅氧烷(或二苯基二甲基硅氧烷聚合物)等的树脂。

[0022] 优选地,在根据本发明的涂料中有机硅树脂(优选基本上或仅由所选择的树脂组成)的含量为所述涂料的20重量%至50重量%,尤其是28重量%至40重量%(这些含量是相对于沉积在基材上的总组合物给出的,必要时,包括随后通过干燥和/或焙烧去除的溶剂),或者也占涂料固体含量的30重量%至80重量%。

[0023] 如根据本发明所定义,涂料还包含一种或多种矿物(或无机)填料,这些填料特别地在焙烧过程中不熔化并且是不溶性的,这些填料特别具有增强作用并且还参与组合产品的内聚力和热稳定性(但仅提供低不透明度并且对色调影响很小,与颜料相反),这些填料包含至少一种或多种具有根据本发明选择的形状(片状)和尺寸(厚度小于2μm和横向尺寸为10μm-65μm)的云母颗粒和至少一种或多种滑石和/或碳酸盐颗粒(例如选自碳酸钙和/或碳酸钡),所述云母颗粒比在本发明涂料中的滑石和/或碳酸盐颗粒更有利于机械增强并更小地影响比色度,并且根据本发明,这两者的存在是有利的。优选地,根据本发明的涂料包含至少90重量%(相对于存在的填料的总重量)的所述具有根据本发明选择的形状和尺寸的云母颗粒和滑石和/或碳酸盐颗粒的混合物,有利地100重量%的所述混合物(换言之,存在的填料仅由所述混合物构成或仅由所述混合物组成)作为填料。

[0024] 根据本发明选择的这些填料是片状填料,也就是说与它们的“横向”尺寸(在薄片的相应平面中)相比具有低厚度的薄片的形式,这些薄片的厚度较薄(或最小尺寸)根据本发明小于2μm(特别地对于所有颗粒)并且它们的“横向”尺寸,根据本发明,对于所述颗粒的至少80重量%(D80),为10μm-65μm(较小的尺寸特别地不能防止在根据本发明选择的涂料组合物中出现裂纹),特别地为 10μm - 60μm (包括端值),必要时,所述薄片可以通过形成聚集体或附聚物而局部聚集。“横向尺寸”应理解为对于每个薄片在所述薄片的平面内的尺寸(特别地长度(最大尺寸)和宽度(垂直于长度的最大尺寸),该宽度通常小于长度(得到或多或少拉长或矩形的薄片形状),但任选地能够接近长度(得到或多或少内接在圆内的不规则薄片形状))。为了评估这些横向尺寸,在此考虑对应于所述颗粒的至少80重量%的尺寸的尺寸参数D80,该参数通过粒度分析或激光衍射的颗粒尺寸分析,特别地根据标准ISO 13320:2009进行评估。填料的形状尤其可以在掺入涂料中之前通过光学显微镜观察,或者在掺入涂料之后通过扫描电子显微镜(SEM)观察,这些填料特别地通过研磨直到获得选定尺寸而获得。

[0025] 在根据本发明的涂料中选择的填料的含量按重量计尤其为5%至20%,优选为8%至20重量%,或按体积计为1%至10%,(特别地2%至10%),相对于所述涂料(沉积在基材上的总组合物,并且必要时包括随后通过干燥和/或焙烧除去的溶剂)。优选地,滑石/碳酸盐的含量为5重量%-15重量%,云母的含量为3重量%-12重量%。

[0026] 如上所述,根据本发明使用的涂料也由黑色颜料形成,颜料(优选由黑色颜料组

成)的含量为涂料重量的10％至30％(包括端值),优选为涂料重量的15％或20％至30％。

[0027] 用于制备涂料的颜料优选(仅)为无机颜料并且仅优选黑色颜料。它们优选地选自基于金属氧化物,尤其基于氧化铬、氧化铜、氧化铁和/或氧化锰的黑色颜料。上述颜料的实例例如是由Kremer公司以参考号PBk 26.77494或由Tomatec公司以参考号42-303B或由Asahi Sangyo公司以参考号3250LM或由Shepherd公司以参考号Black 430出售。

[0028] 颜料特别地被分散在上述一种或多种有机硅树脂(作为粘合剂,术语“有机硅粘合剂”也可以用于表示有机硅树脂)中和/或被分散在添加的介质中(如下具体描述)。在被悬浮或分散在粘合剂或介质中之前,颜料通常以粉末形式存在。在本发明中优选选择颜料使得颜料(或形成这些颜料)的颗粒的至少50%(按数量计)和优选至少75%,甚至至少80%具有小于1μm的尺寸,无论这些颗粒的形状如何。

[0029] 术语“颗粒的尺寸”是指其等效直径,即在形成所考虑的颜料的颗粒(或由所述颗粒形成的粉末)的颗粒尺寸分析期间表现出相同性能的球体的直径,特别地通过激光粒度测量来测量粒度分布(粒度的集合)。

[0030] 上述有机硅树脂特别地涂覆在涂料中的颜料粉末上,并允许干燥后颗粒的整体团聚以形成固体涂料层。必要时,涂料,特别地为其即时沉积形式的涂料,除了粘合颜料的有机硅树脂之外,还包含至少一种(其它)介质或溶剂,形成添加到涂料组合物中的有机硅树脂的一部分(或与有机硅树脂一起添加)和/或形成涂料的一部分(或添加到涂料中),这种溶剂允许实现施涂到基材上所需的粘度,并允许涂料与基材的预粘合。作为溶剂,可以使用例如白节油(或重石脑油)、甲苯、芳烃类溶剂(例如由Exxon公司以Solvesso 100商标出售的溶剂)等。沉积期间涂料中溶剂的含量通常为涂料重量的25%至45%,随后除去溶剂以获得最终层(这种除去特别地在干燥和/或焙烧期间进行)。优选地,根据本发明使用的涂料不含水或不含水性溶剂,以特别地更好地使用。

[0031] 涂料还可以任选地包括其它类型的组分,例如一种或多种特别选自分散剂(例如由Byk或Evonik公司以参考号Dysperbyk-102或Tego Dispers689出售的那些)、脱气剂(例如,如Byk或Evonik公司以参考号Byk A506或Byk A530出售的那些)、润湿剂、稳定剂、表面活性剂、pH或粘度调节剂、杀生物剂、消泡剂、抗氧化剂、干燥剂等,添加剂的总含量(作为上述有机硅粘合剂,颜料、填料和溶剂的补充)不超过10重量%,尤其是1-10重量%。

[0032] 与搪瓷组合物相反,根据本发明的涂料组合物不含玻璃料或能够一起形成玻璃基质的组分。根据本发明的涂料组合物以分散体的形式提供用于沉积,并且还有利地不含硅胶或胶体二氧化硅以更好地使用组合物(与水解物或溶胶-凝胶不同,它特别地更容易形成和使用)。

[0033] 在根据本发明的优选实施方案中,根据本发明的涂料具有以下组成(或包含以下定义的范围内的以下成分,包括端值),比例以重量百分比(以重量计百分比或质量百分比,相对于即时沉积的涂料组合物的总重量)表示:

[0034] -甲基/苯基类型有机硅树脂:20-50%,优选28-40%,

[0035] -黑色颜料:10-30%,优选18-25%,

[0036] -基于云母和滑石和/或碳酸盐的片状填料:5-20%,优选10-20%,甚至15-20%,

[0037] -分散剂和脱气剂:1-10%,优选2-5%,

[0038] -溶剂:25-45%,优选28-45%。

[0039] 涂料涂层一旦变成固体,主要由上述有机硅树脂、填料和颜料形成。沉积前的涂料通常以糊状稠度的稳定液体/固体混合物的形式存在,涂料沉积时的粘度优选在1000-3000mPa.s之间,尤其在1300-1800mPa.s之间。

[0040] 涂料可以通过以所需比例混合其组分而直接形成,必要时,粘度通过添加溶剂进行调节。

[0041] 最终涂料涂层的厚度(一旦干燥)优选在20至40微米之间,尤其在25至35微米之间。

[0042] 根据本发明的解决方案允许以简单且经济的方式,无需复杂的操作(涂料层特别有利地且简单地通过丝网印刷进行沉积),以持久的方式和极大的灵活性获得根据本发明所需的产品。获得的涂层(在干燥/焙烧后)特别地是深黑色的,其特征尤其在于异常低的亮度L*,小于5(用于目标应用的现有涂料的亮度通常至少为12),亮度L*是在CIE比色系统中定义的一个分量,并以已知方式评估,特别地使用Byk-Gardner Color Guide 45/0色度计(反射比色)在基材的上部面上(用于测量涂料的亮度的基材是厚度为4毫米的透明玻璃陶瓷基材,其本征地具有85-90%的透光率T_L(在可见光波长范围内积分)并放置在不透明的白色背景上)使用D65光源(样品以45°角进行照射并在0°角下观察)。此外,该涂料对玻璃陶瓷的正常热机械应力具有良好的抵抗力,没有观察到变色或分层,特别地在最高至500℃的温度变化的情况下。涂料组合物可用于玻璃陶瓷基材的任何区域,甚至当这些区域经受高温和/或强光照。还观察到涂料对基材的良好附着力,该涂料还具有良好的耐刮擦性,特别地根据ISO15164标准的2B铅笔抵抗性和根据ISO1518-1标准的至少1N的抵抗性。

[0043] 必要时,基材可以包括一个或多个附加涂层,特别地局部化涂层(例如上部面上的搪瓷以形成标志或简单图案)。有利地,所选择的涂料涂覆根据本发明的基材而无需覆盖层或底层。

[0044] 根据本发明的制品还可包括放置在基材的下部面上的至少一个或多个光源和/或一个或多个加热元件(或加热性元件,例如一种或多种感应加热装置)。一个或多个光源可以被集成/耦合到一个或多个显示设备类型(例如“7段”发光二极管)的结构,触敏数字显示电子控制面板、液晶屏等。光源有利地由或多或少间隔开的发光二极管形成。

[0045] 必要时,根据本发明的制品可以包含其它元件;例如,在炉灶模块或炉灶板的情况下,该制品可被提供有(或结合有)附加功能或装饰元件(框架、连接器、电缆、控制元件)等。

[0046] 本发明还涉及制备根据本发明的制品的方法,其中玻璃陶瓷基材在面对至少一个区域用如上选择的涂料涂覆。

[0047] 作为记录,玻璃陶瓷板的制备通常如下进行:在熔炉中熔化具有为形成玻璃陶瓷而选择的组成的玻璃,然后通过使熔融玻璃在轧辊之间通过将熔融玻璃轧制成标准带或片,并将玻璃带切割成所需尺寸。如此切割的板随后以本身已知的方式陶瓷化,陶瓷化包括根据所选择的热分布焙烧所述板以将玻璃转化为称为“玻璃陶瓷”的多晶材料,其膨胀系数为零或几乎为零,并能承受高达700℃的热冲击。陶瓷化一般包括温度逐渐升高到成核范围(一般位于玻璃的转变范围附近)的步骤,在几分钟内跨过成核区域的步骤,进一步逐渐升高将温度升至陶瓷化平台温度,保持陶瓷化平台温度几分钟,然后快速冷却至环境温度。

[0048] 根据本发明选择的涂料优选通过丝网印刷(尤其以均匀色调的形式,必要时,在显示区中具有清晰的空隙)快速且简单地施加(以一个或多个层形式,优选一个层)显示区)在

玻璃陶瓷基材上(该沉积在基材的任选的陶瓷化之后进行),有利地在所述基材的下部面上,在适当的区域中(例如面对所述一个或多个发光区)。

[0049] 优选地,选择使用的丝网印刷丝网(网屏),例如由聚酯或聚酰胺纱线的织物组成,以具有32至43根纱线/厘米的每厘米纱线数,从而能够获得特别合适的涂料涂层的厚度和清晰度。

[0050] 沉积后,干燥涂料(例如在160℃下数分钟)并在陶瓷化基材上焙烧(离线),在350至480℃的温度下持续约40至60分钟,获得的最终涂料涂层形成基于聚合物的层。

[0051] 必要时,该方法还包括切割操作(通常在陶瓷化之前),例如使用水射流、使用切割轮的机械划线等,然后是成形操作(研磨、斜磨等)。

[0052] 本发明及其优点通过阅读下面的仅作为说明而非限制给出的比较实施例可以更好地理解,所用的玻璃陶瓷基材是在文件EP0437228中定义的透明基材。

[0053] 根据本发明的实施例1:

[0054] 所用涂料通过混合以下物质进行制备:

[0055] -30重量%的甲基/苯基类型有机硅树脂,其由Dow Corning公司以参考号RSN-0249出售,

[0056] - 20重量%的基于氧化铁和氧化锰的黑色颜料,其尺寸分布小于 0.5 μm,这些颜料由 Kremer 公司以参考号PBk 26.77494 出售,

[0057] - 10 重量%的厚度小于 2 μm 的片状云母(颗粒)形式的填料,这些填料/云母具有为15 μm的D80,并以Merck公司的参考号Ronaflair Mica M 出售,

[0058] -8重量%由Imerys公司出售的(填料形式的)滑石,这些滑石颗粒呈片状,厚度小于2μm,并具有为30μm的D80,

[0059] -1重量%的来自Byk公司的参考号Disperbyk 103的分散剂,

[0060] -1重量%的来自Byk公司的参考号Byketol OK的脱气剂,

[0061] -30重量%的石脑油类型的溶剂,由Exxon公司以参考号Solvesso 100出售。

[0062] 涂料随后通过丝网印刷用标号32丝网(每厘米32根纱线)印刷到基材上,然后在160℃下干燥4分钟。随后使用350℃至450℃的热处理将其焙烧45分钟。

[0063] 根据本发明的实施例2:

[0064] 所用涂料通过混合以下物质进行制备:

[0065] -30重量%的甲基/苯基类型有机硅树脂,其由Shinetsu公司以参考号KR-282出售,

[0066] - 20重量%的基于铜、铬和锰的氧化物的黑色颜料,其粒径分布为 0.6 μm,这些颜料由 Tomatec公司以参考号 42-303B 出售,

[0067] - 10重量%的片状云母颗粒形式的填料,其厚度小于2μm,具有为60μm的D80,由Merck公司以参考号 Iriodin 600 出售,

[0068] -8重量%的由Imerys公司出售的(填料形式的)滑石,这些滑石颗粒呈片状,厚度小于2μm,并具有为30μm的D80,

[0069] -1重量%的来自Byk公司的参考号Disperbyk 103的分散剂,

[0070] -1重量%的来自Byk公司的参考号Byketol OK的脱气剂,

[0071] -30重量%的石脑油类型的溶剂,由Exxon公司以参考号Solvesso 100出售。

[0072] 涂料随后用标号32的丝网通过丝网印刷将施加到基材上,然后在160℃下干燥4分

钟。随后使用350℃至450℃的热处理将其焙烧45分钟。

[0073] 不符合本发明的参照实施例1：

[0074] 所用涂料通过混合以下物质进行制备：

[0075] -35重量%的甲基/苯基类型有机硅树脂,由Dow Corning公司以参考号RSN-0249出售,

[0076] -25重量%的基于铜、铬和锰氧化物的黑色颜料,其粒径分布为0.6μm,这些颜料由Tomatec公司以参考号42-303B出售,

[0077] -8重量%的由Imerys公司销售的(填料形式的)滑石,这些滑石颗粒呈片状,厚度小于2μm,具有为8μm的D80,

[0078] -1重量%的来自Byk公司的参考号Disperbyk 103的分散剂,

[0079] -1重量%的来自Byk公司的参考号Byketol OK的脱气剂,

[0080] -30重量%的石脑油类型的溶剂,由Exxon公司以参考号Solvesso 100出售。

[0081] 涂料随后用参考号32的筛网通过丝网印刷将施加到基材上,然后在160℃下干燥4分钟。随后使用350℃至450℃的热处理将其焙烧45分钟。

[0082] 不符合本发明的参照实施例2：

[0083] 所用涂料通过混合以下物质进行制备：

[0084] -35重量%的由Shinetsu公司以参考号KR-220L出售的甲基类型有机硅树脂,

[0085] -20重量%的由Kremer公司以参考号PBk 26.77494出售的黑色颜料,其基于氧化铁和氧化锰,其尺寸分布小于0.5μm,

[0086] -13重量%的由Imerys公司出售的(填料形式的)滑石,这些滑石颗粒呈片状,厚度小于2μm,并具有为8μm的D80,

[0087] -1重量%的来自Byk公司的参考号Disperbyk 103的分散剂,

[0088] -1重量%的来自Byk公司的参考号Byketol OK的脱气剂,

[0089] -30重量%的石脑油类型的溶剂,由Exxon公司以参考号Solvesso 100出售。

[0090] 随后用参考号32的筛网通过丝网印刷将涂料施加到基材上,然后在160℃下干燥4分钟。随后使用350℃至450℃的热处理将其焙烧45分钟。

[0091] 随后将提供有每种涂料的每种玻璃陶瓷的样品放置在加热元件上。在涂层处测得的温度为260℃(对应于在烹饪香肠类食物期间涂层所经历的温度)。随后进行多个在260℃下15分钟然后冷却至环境温度的加热周期(每个周期的总持续时间为20分钟)。

[0092] 观察到根据本发明的实施例中的涂料经受至少1500个加热周期而没有破裂或具有裂纹或分层,而在参照比较例中,涂料在100个周期后破裂/具有裂纹和分层。此外,根据本发明的实施例的涂料是特别地黑色的(L*<5)并且很好地粘附到玻璃陶瓷基材上,根据标准ISO 15184和ISO 1518-1的划痕测试分别给出了2B铅笔抵抗性和至少1N力的抵抗性。

[0093] 根据本发明的制品,特别地盘,特别地可以有利地用于生产用于厨房范围或烹饪台的新系列炉灶板或新系列的工作台、控制台、中央岛等。