



(10) **DE 10 2012 111 836 A1** 2014.06.05

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 111 836.1**

(22) Anmeldetag: **05.12.2012**

(43) Offenlegungstag: **05.06.2014**

(51) Int Cl.: **C09D 183/04** (2006.01)

C09D 183/06 (2006.01)

C09D 183/07 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

(71) Anmelder:

SCHOTT AG, 55120, Mainz, DE

(74) Vertreter:

**Jeck · Fleck · Herrmann Patentanwälte, 71665,
Vaihingen, DE**

(72) Erfinder:

**Metz, Stephanie, 55452, Laubenheim, DE;
Bockmeyer, Matthias, Dr., 55116, Mainz, DE;
Gabriel, Annelie, 55270, Klein-Winternheim, DE;
Anton, Andrea, 55595, Hüffelsheim, DE; Schmitt,
Hans-Joachim, 55437, Ockenheim, DE; Kranz,
Maximilian, 55296, Harxheim, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	103 55 160	A1
DE	10 2005 046 570	A1
DE	10 2006 027 739	A1
DE	10 2006 028 715	A1
DE	10 2009 010 952	A1
US	2007 / 0 213 492	A1
US	6 013 724	A

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

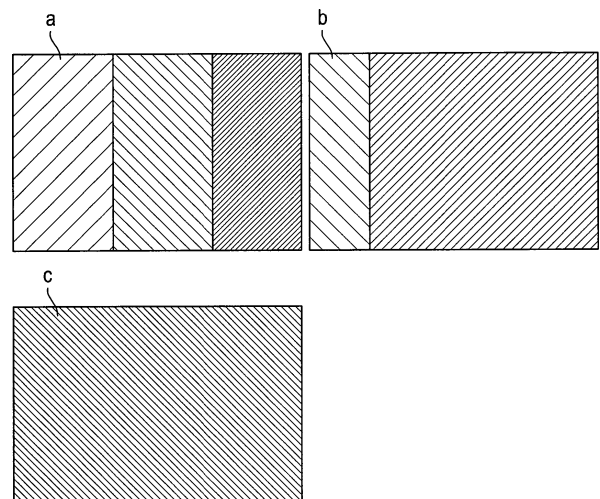
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab.

(54) Bezeichnung: **Beschichtungsmaterial und Substrat mit einer semitransparenten Beschichtung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial zur semitransparenten Beschichtung insbesondere von Glas oder Glaskeramik, insbesondere einer Glas- oder Glaskeramikoberfläche, sowie ein Substrat mit einer semitransparenten Beschichtung.

Zur Erzeugung einer semitransparenten Beschichtung auf einem Substrat mit hoher Kratzfestigkeit, Temperaturbeständigkeit und guter Anhaftung auf einer Versiegelungsschicht ist es erfindungsgemäß vorgesehen, dass das Beschichtungsmaterial zumindest eine Sol-Gel basierte Matrix aufweist, der Farbstoffe, Pigmente und/oder Nanopartikel zugesetzt sind und dass der Sol-Gel basierten Matrix ein polyester- und/oder ein epoxyfunktionalisiertes Silikonharz, insbesondere ein polyestermodifiziertes Silikonharz zugegeben ist.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmaterial zur semitransparenten Beschichtung insbesondere von Glas oder Glaskeramik, insbesondere einer Glas- oder Glaskeramikoberfläche. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Substrat mit einer semitransparenten Beschichtung.

[0002] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Beschichtungsmaterial, das zur Beschichtung von insbesondere transparentem Glas oder Glaskeramik, besonders bevorzugt einer Glas- oder Glaskeramikoberfläche dient. Mithin kann das Beschichtungsmaterial gemäß der Erfindung ein druckbarer Werkstoff, beispielsweise eine Siebdruckpaste sein. Beschichtungsmaterial im Sinne der Erfindung kann auch ein auf dem Substrat anhaftender Aufdruck, beispielsweise die Beschichtung selbst sein.

[0003] Aus dem Stand der Technik sind semitransparente Beschichtungen auf Glas und Glaskeramik bekannt, die beispielsweise in Anzeigenbereichen bei Kochflächen eingesetzt werden. Insbesondere im Bereich von Kochfeldern werden 7-Segment-Anzeigen verwendet, welche bspw. die Heizstufe wiedergeben oder durch einen Punkt kennzeichnen, welche Kochzonen höhere Temperaturen aufweisen.

[0004] Da die hierfür verwendete Glaskeramik, bedingt durch den Herstellungsprozess, Noppen auf der Unterseite aufweist und daher das Licht auf unterschiedliche Weise bricht, ist die 7-Segment-Anzeige nicht ausreichend konturenscharf.

[0005] Aufgrund einer Vielfalt an möglichen Farbeindrücken und Designs hat sich in den letzten Jahren die Verwendung von transparenter Glaskeramik für Kochflächen etabliert. Diese weist keine Noppen auf der Unterseite und daher keine Streuung auf. Die transparente Glaskeramik hat jedoch den Nachteil, dass die Bauteile unterhalb der Kochfläche sichtbar sind. Um eine entsprechende Blickdichte zu gewährleisten, kann die Glaskeramik, wie aus dem Stand der Technik bekannt, mit unterschiedlichsten Beschichtungen versehen werden. In der Regel wird die Glaskeramik zunächst mit einer farbgebenden Schicht und anschließend mit einer Versiegelungsschicht versehen.

[0006] Um die Sichtbarkeit eines Displays, welches unter der Kochfläche angebracht ist, zu gewährleisten, bedarf es in diesem Bereich einer semitransparenten Beschichtung. Hierfür wird eine semitransparente Beschichtung benötigt, welche eine ausreichende Blickdichte gewährleistet, jedoch das beispielsweise rote Licht der 7-Segment-Anzeige durchlässt und im sichtbaren Wellenlängenbereich keine Streuzentren aufweist.

[0007] Da die semitransparente Beschichtung auf den benachbarten Schichtverbund aus farbgebender Schicht und Versiegelungsschicht gedruckt werden soll und nur den ausgesparten Displaybereich füllen soll, müssen diese kompatibel sein, d. h. die semitransparente Beschichtung muss auf dem bereits gedruckten Schichtverbund gut anhaften.

[0008] Aus dem Stand der Technik sind semitransparente Beschichtungen auf Basis von farbgebenden Pigmenten bekannt. Diese Beschichtungen weisen ein hohes Lichtabsorptionsvermögen, aber zeitgleich eine große Streuung auf.

[0009] Weiterhin sind semitransparente Beschichtungen auf Basis organisch gebundener Edelmetalle bekannt, welche keine Streuung aufweisen. Allerdings sind diese Beschichtungen aufgrund der hohen Rohstoffpreise der Edelmetalle sehr teuer.

[0010] Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Beschichtungsmaterial zur Erzeugung einer Beschichtung bzw. ein Substrat mit einer aufgedruckten Beschichtung bereitzustellen, wobei die Beschichtung semitransparent ist, eine hohe Kratzfestigkeit, Temperaturbeständigkeit und eine gute Anhaftung auf einer Versiegelungsschicht aufweist.

[0011] Die das Beschichtungsmaterial betreffende Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das Beschichtungsmaterial zumindest eine Sol-Gel basierte Matrix aufweist, der Farbstoffe, Pigmente und/oder Nanopartikel zugesetzt sind und dass der Sol-Gel basierten Matrix ein polyester- und/oder ein epoxyfunktionalisiertes Silikonharz, insbesondere ein polyester-modifiziertes Silikonharz zugegeben ist.

[0012] Die das Substrat betreffende Aufgabe wird dadurch gelöst, dass die semitransparente Beschichtung des Substrats von einem Beschichtungsmaterial gebildet ist, das eine Sol-Gel-Matrix sowie Farbstoffe, Pigmente und/oder Nanopartikel aufweist. Weiterhin sind polyester- und/oder epoxyfunktionalisierte Silikonharze, beispielsweise polyestermodifizierte Silikonharze vorgesehen. Die Beschichtung ist auf ein teiltransparentes Substrat, vorzugsweise auf ein Glas oder eine Glaskeramik aufgebracht.

[0013] Bei dem erfindungsgemäßen semitransparenten Beschichtungsmaterial handelt es sich um eine Sol-Gel-basierte Matrix, insbesondere eine hybridpolymere Sol-Gel-Matrix, welcher polyestermodifizierte Silikonharze, organische Farbstoffe und/oder Pigmente und/oder Nanopartikel sowie verschiedene Additive zugesetzt werden können.

[0014] Als Sol-Gel-Ausgangsstoffe für die Sol-Gel-Matrix werden bevorzugt Metallalkoholate verwendet, bevorzugt in Form von Alkoxysilanen. Diese können als Standardware kostengünstig bezogen wer-

den. Bevorzugt wird immer ein Tetraalkoxysilan, z. B. Tetraethoxysilan (TEOS) in Kombination mit einem Trialkoxysilan, welches eine organisch vernetzbare Funktionalität besitzt, eingesetzt. Zusätzlich bewirken diese Stoffe einen geringen Schrumpfung bei Erwärmung, sodass sich eine gute Anhaftung auf der Substratoberfläche ergibt. Um eine hohe Vernetzung innerhalb der hybridpolymeren Sol-Gel Matrix zu gewährleisten, werden u. a. Alkoxysilane mit folgenden Funktionalitäten eingesetzt: Epoxy-, Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl- oder Allylsilane. Dabei können je nach Einstellung der Reste stabile oder flexible Netzstrukturen aufgebaut werden. Geeignet sind beispielsweise Glycidoxypropyltriethoxysilan (GPTES), Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO oder MPTMS), Methacryloxypropyltriethoxysilan (MPTES) oder Vinyltriethoxysilan (VTES).

[0015] Die Sol-Gel-Matrix wird in Form eines Hydrolysates hergestellt. Die Herstellung des Hydrolysates erfolgt durch die gezielte Umsetzung der Monomere mit Wasser. Bevorzugt wird dies in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere einer Säure durchgeführt (z. B. HCl, para-Toluolsulfonsäure).

[0016] In einer speziellen Ausführungsform erfolgt die Hydrolyse mit einer wässrigen Nanopartikeldispersion. Durch den Einsatz von anorganischen Nanopartikeln, vorzugsweise SiO₂-Nanopartikeln wird die Kratzbeständigkeit verbessert.

[0017] Der anorganische Vernetzungsgrad des Hydrolysates wird über das Verhältnis Wasser zu Monomeren eingestellt, der anorganische Vernetzungsgrad liegt dabei bevorzugt zwischen 11 und 50%. Dabei wird eine ausreichende Flexibilität für eine organische Vernetzung geboten. Besonders bevorzugt liegt der anorganische Vernetzungsgrad zwischen 15 und 35%. Da die Sol-Gel-Matrix hierbei noch nicht vollständig durchgegelte ist, ergibt sich dann eine gute Haltbarkeit. Das Beschichtungsmaterial ist über mehrere Jahre stabil. Der anorganische Vernetzungsgrad wird über ²⁹Si-NMR Spektroskopie bestimmt. Die Viskosität des Hydrolysates liegt bei 200–1.000 mPas. Bei dieser Viskosität ist der anorganische Vernetzungsgrad gering, sodass die organische Vernetzung ausreichend sichergestellt werden kann. Gute Haltbarkeiten der gedruckten Beschichtung ergeben sich zusätzlich dann, wenn die Viskosität im Bereich zwischen 250–600 mPas gewählt ist. Der Restlösemittelgehalt des Hydrolysates liegt bevorzugt unter 10% um bei Verwendung als Siebdruckpaste eine gute Druckfähigkeit zu erhalten.

[0018] Durch Zugabe von einem oder mehreren polyestermodifizierten Silikonharzen kann eine gute Anhaftung der semitransparenten Beschichtung auf der Versiegelungsschicht und gleichzeitig eine Verbesserung der Siebdruckfähigkeit erzielt werden. Als polyestermodifizierte Silikonharze können bspw.

SILIKOFTAL®e verwendet werden. Weiterhin können dem Hydrolysat weitere Silikonharze wie bspw. SILLIKOPHEN® zugegeben werden.

[0019] Zum Einfärben der Schicht können verschiedene Farbstoffe verwendet werden, welche eine blickdichte Beschichtung mit geringer Streuung gewährleisten.

[0020] So können dem Bindemittel organische Farbstoffe, wie bspw. Orasole zugegeben werden. Für eine dunkle bzw. schwarze Beschichtung kann bevorzugt Orasol RLi verwendet werden. Als temperaturbeständige Farbstoffe eignen sich weiterhin Azofarbstoffe wie Methylorange, Alizarinorange oder Kongorot; Triphenylmethanfarbstoffe wie Malachitgrün, Eosin, Fluoreszein, Aurin und Phenolphthalein; Küpenfarbstoffe wie Anthrachinon-Farbstoffe, Indigo und Thioindigo; Fluoreszenzfarbstoffe; Perylenfarbstoffe

[0021] Ebenfalls können Phthalocyanine mit z. B. Cr, Cu, Ni, Zn oder Co als Zentralatom zum Einsatz kommen. Diese Farbstoffe sind für die Anwendung im Bereich der Bedruckung eines Glaskeramikkochfeldes besonders geeignet. Insbesondere sind diese Farbstoffe bis 150°C ausreichend temperaturbeständig.

[0022] Weiterhin können Pigmente, die bei der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes nicht streuen, eingesetzt werden. Dies können sowohl organische als auch anorganische Absorptionspigmente sein.

[0023] Als anorganische Pigmente können oxidische Materialien wie TiO₂ (Anatas und/oder Rutil), ZrO₂ (amorphe, monokline und/oder tetragonale Phase), Ca dotiertes ZrO₂ oder Y₂O₃ dotiertes ZrO₂, MgO dotiertes ZrO₂, CeO₂, Gd₂O₃ dotiertes CeO₂, Y-dotiertes ZrO₂, SiO₂, B₂O₃ gamma oder alpha Al₂O₃, amorphes Al₂O₃, SnO₂, ZnO, Bi₂O₃, Li₂O, K₂O, SrO, NaO, CaO, BaO, La₂O₃ und/oder HfO₂, Böhmit, Andalusit, Mullit und Mischoxide verwendet werden. Mit den anorganischen Nanopartikeln lässt sich zu Gunsten einer besseren Anhaftung der Schrumpfung minimieren.

[0024] Weiterhin können nichtoxidische Nanopartikel wie bspw. Rußpartikel und Titanitrid zum Einsatz kommen. Mit diesen Stoffen ist eine Einfärbung in schwarz möglich, wobei die Semitransparenz ausreichend erhalten bleibt. Zudem sind sie ausreichend temperaturbeständig, sodass sie zur Bedruckung von Glaskeramikkochflächen geeignet sind.

[0025] Um den Streuungsanteil zu minimieren, werden Pigmente mit Korngrößen von 1–200 nm, bevorzugt 5–100 nm, besonders bevorzugt 10–50 nm eingesetzt. Bei Korngrößen im Bereich zwischen 5 und 100 nm kann die Streuung bei der Anwendung zur Dekoration von Glaskeramikkochflächen kaum noch wahrgenommen werden. Eine Streuung an Pigmen-

ten mit einer mittleren Größe im Bereich zwischen 10 bis 50 nm kann das Auge praktisch kaum noch erkennen.

[0026] Weiterhin können als anorganische Pigmente Effektpigmente, wie bspw. Iridine zur Farbgebung verwendet werden. Insbesondere werden plättchenförmige Pigmente, beispielsweise beschichteter Glimmer, Graphit oder ein Gemisch aus Glimmer und Graphit verwendet. Beispielsweise kann synthetischer Graphit mit einer Größe von 1–40 µm verwendet werden. Auch können Festschmierstoffe oder Bornitrid verwendet werden.

[0027] Die Schicht kann weiterhin Nanopartikel, bevorzugt in kolloidaler Form als wässrige Dispersion, sphärische Nanopartikel, irregulär geformte Nanopartikel sowie flammpyrolytisch hergestellte Nanopartikel enthalten. Die Herstellung dieser Nanopartikel kann über Mahlprozesse, Aerosolverfahren wie z. B. Flammenhydrolyse, Sprühpyrolyse, Fällungsreaktionen, Sol-Gel-Reaktion, Stöber-Prozess, Plasmaverfahren oder Hydrothermal-Prozess erfolgen.

[0028] Als Lösungsmittel können hochsiedende Lösungsmittel mit einem niedrigen Dampfdruck von < 5 bar, bevorzugt < 1 bar, besonders bevorzugt < 0,1 bar eingesetzt werden. Es werden bevorzugt Lösungsmittel zugesetzt, welche einen Siedepunkt von mehr als 120°C und eine Verdunstungszahl von > 10 haben. Vorzugsweise wird ein Lösungsmittel mit einem Siedepunkt über 150°C und einer Verdunstungszahl von > 500, besonders bevorzugt mit einer Siedepunkt über 200°C und einer Verdunstungszahl von > 1000 verwendet. Derartige hoch siedende Lösungsmittel sind insbesondere Glykole und Glykolether, Terpene und Polyole, sowie Mischungen aus mehreren dieser Lösungsmittel. Es können Butylacetat, Methoxybutylacetat, Butyldiglykol, Butyldiglykolacetat, Butylglykol, Butylglykolacetat, Cyclohexanon, Diacetonalkohol, Diethylenglykol, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonobuthylether, Propylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonopropylether, Propylenglykolmonoethylether, Ethoxypropylacetat, Hexanol, Methoxypropylacetat, Monoethylenglykol, Ethylpyrrolidon, Methylpyrrolidon, Dipropylenglykoldimethylether, Propylenglykol, Propylenglykolmonomethylether, Gemische aus parafinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen, aromatische Kohlenwasserstoffgemische, Mischungen aromatischer alkylierter Hydrocarbone und Gemische von n-, i- und cyclo-Aliphaten als Lösungsmittel verwendet werden. Insbesondere können Polyethylenglykolether, wie beispielsweise Diethylenglykolmonoethylether, Tripropylenglykolmonomethylether und Terpineol als Lösungsmittel verwendet werden.

[0029] Hierbei können die Lösungsmittel sowohl der Sol-Gel-Vorstufe als auch der pigmentierten Farbe zugegeben werden.

[0030] Die Verwendung eines hochsiedenden Lösungsmittels gewährleistet die Siebdruckfähigkeit des semitransparenten Beschichtungsmaterials.

[0031] Die erfindungsgemäße semitransparente Beschichtung ist schon bei niedrigen Temperaturen zwischen 100°C und 230°C, bevorzugt zwischen 150°C und 200°C aushärtbar. Bei Temperaturen unter 230°C ist garantiert, dass die empfindlichen Farbstoffe nicht zerstört werden. Bei der Verwendung von vorgespannten Glassubstraten im Schichtpaket wird durch die niedrige Aushärtetemperatur der Versiegelungsschicht gewährleistet, dass sich das vorgespannte Glassubstrat nicht entspannt. Die Aushärtezeit der semitransparenten Beschichtung liegt zwischen 15 und 120 min, im Speziellen bevorzugt unter 75 min, besonders bevorzugt unter 60 min. Dies gewährleistet eine hohe Taktzeit in Produktionsanlagen und hat somit einen direkten positiven Einfluss auf die Herstellungskosten eines Produktes.

[0032] Der anorganische Vernetzungsgrad der Schichten liegt bei 11%–40%, bevorzugt bei 15–35%. Die Bestimmung des anorganischen Vernetzungsgrades kann dabei über die dem Fachmann bekannte Methode der NMR-Spektroskopie erfolgen.

[0033] Um die Vernetzungsreaktion der organischen funktionellen Gruppen zu starten, können der Beschichtungslösung thermisch aktivierbare Starter zugegeben sein. Dies können beispielsweise 1,5-Diazobicyclo(4.3.0)non-5-ene, Aluminiumacetylacetonat oder Methylimidazol sein.

[0034] Auch können der Beschichtungslösung UV-aktivierbare Starter für kationische oder radikalische Polymerisation wie Triarylsulphoniumsalze, Diaryliodiniumsalze (z. B. Irgacure 250), Ferroceniumsalze, Benzoinderivate, α-Hydroxyalkylphenone (z. B. Irgacure 184), α-Aminoacetophenone (z. B. 2-Methyl-1 [4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanone) oder Acylphosphinoxide (z. B. Irgacure 819) beispielsweise zugegeben werden.

[0035] Um die Kratzbeständigkeit zu erhöhen, können dem Beschichtungsmaterial Bisepoxid, Bismethacrylat oder dergleichen organische Härter oder Vernetzer mit mehreren organischen vernetzbaren Gruppen zugegeben sein.

[0036] Das molare Verhältnis von vernetzbaren organischen Silanen zu Monomer des eingesetzten Härters oder Vernetzers kann 35:1–10:1. Dabei kann ein Draht der organischen Vernetzung erreicht werden, bei dem Flexibilität und Härte der Beschichtung ausgewogen sind. Für eine schnelle Aushärtung kann das molare Verhältnis bevorzugt 25:1–15:1, betragen. Der Härter oder Vernetzer kann dabei z. B. das (3,4-Epoxyethylmethyl)3,4-epoxyethylhexanocarboxylate sein.

[0037] Je nach Beschichtungsverfahren können auch noch verschiedene Verlaufsmittel, Entschäumer, Entlüfter oder Dispergierungsadditive wie beispielsweise PEG, BYK 302, BYK 306, BYK 307, DC 11, DC57 oder Airex 931 bzw. Airex 930 zugegeben werden, um homogene Schichtdicken und eine homogene Farbverteilung der Beschichtung zu erreichen.

[0038] In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform können der Beschichtung Haftvermittler zugegeben werden. Dies können bspw. Amino- und/oder Mercaptosilane sein, bspw. kann dies 3-Aminopropyltriethoxysilan oder 3-Mercaptopropyltriethoxysilan sein. Der Anteil der Haftvermittlersilane kann dabei bzgl. der weiteren Alkoxysilane zwischen 1:100 bis 1:10, bevorzugt 1:50 bis 1:15 sein.

[0039] Das Beschichtungsmaterial kann durch ein Druckverfahren aufgebracht werden. Dieses Druckverfahren kann ein Ink-Jet-Druck-, Off-Set-Druck-, Tampon-Druck-, Rollcoating-, Tauch-, Spin-Coating- oder Sprüh-Verfahren sein. Bevorzugt wird das Beschichtungsmaterial mittels Siebdruck auf das Substrat aufgebracht.

[0040] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können als Substrate alle wärmebeständigen Materialien wie bspw. Metalle, Legierungen, Kunststoffe, Glas, Glaskeramik oder Keramik verwendet werden. Bevorzugte Substrate sind Glas und Glaskeramik. Besonders bevorzugt wird Glaskeramik als Substrat verwendet. Das Substrat kann auch vorbeschichtet sein.

[0041] Bevorzugt wird eine LAS (Lithium-Aluminium-Silikat-Glaskeramik: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) mit Hochquarz-Mischkristallen und/oder Keatit-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase verwendet. Bevorzugt werden LAS-Glaskeramiken mit TiO_2 und/oder ZrO_2 und oder SnO_2 als Keimbildner verwendet.

[0042] Die verwendeten Substrate enthalten bevorzugt weniger als 1000 ppm, besonders bevorzugt weniger als 500 ppm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 ppm Arsen und/oder Antimon. In einer Ausführungsform ist die verwendete transparente Glaskeramik Arsen- und Antimonfrei.

[0043] Der Kristallphasengehalt der Glaskeramikscheiben beträgt bevorzugt 50–85%, besonders bevorzugt 60–80%, ganz besonders 64–77%.

[0044] Die bevorzugte Dicke der Glaskeramikscheibe zur Erzielung der notwendigen Festigkeitswerte beträgt 0,8–0 mm, bevorzugt 2,5–5 mm, besonders bevorzugt 3,5–4,5 mm.

[0045] Gemäß der Erfindung ist das semitransparente Beschichtungsmaterial als siebdruckfähiger 2-Komponenten-Lack auf Basis von Hybridpolymeren

aus einer Mischung einer ersten und einer zweiten Komponentenmischung hergestellt, wobei der Sol-Gel-Binder sowie die restlichen vernetzenden Komponenten getrennt vom Starter vorliegen.

[0046] Die nanoskaligen Pigmente und organischen Farbstoffe können dabei sowohl zur ersten als auch zur zweiten Komponente zugegeben werden.

[0047] Die Kratzfestigkeit der Schichten liegt bei ≥ 400 g. Die Bestimmung der Kratzfestigkeit erfolgte mit einem Scratch Hardness Tester 413 der Firma Erichsen. Als Messspitze wurde eine Wolframcarbid-Spitze mit einem Durchmesser von 1 mm verwendet.

[0048] Die Viskosität der dunklen semitransparenten Farbe, insbesondere das Thixotropieverhalten für Siebdruckverfahren, kann vor dem Drucken über den Lösungsmittelgehalt, den Gehalt an polyestermodifiziertem Silikonharz oder durch Variation von Additiven an das ausgewählte Druckverfahren angepasst werden. Die Viskosität von erfindungsgemäßen siebdruckfähigen Lacken liegt bevorzugt bei 200 mPa·s–1000 mPa·s, besonders bevorzugt bei 250–600 mPa·s.

[0049] Die mittleren Schichtdicken der insbesondere dunklen semitransparenten Beschichtung liegen im Bereich zwischen 1 und 20 μm , bevorzugt zwischen 4 und 10 μm , besonders bevorzugt zwischen 4 und 8 μm . Bei Schichtdicken im Bereich von 1–20 μm können Partikel als färbende Substanzen eingesetzt werden. Schichtdicken im Bereich zwischen 4 und 10 μm werden mit Farbstoffen erreicht, wobei Schichtdicken im Bereich zwischen 4 und 7 μm mit Farbstoffen mit hoher Lichtdurchlässigkeit erreicht werden (besonders geeignet für LED-Anwendung).

[0050] Die Transmission der erfindungsgemäßen Beschichtung kann im Wellenlängenbereich von 380–630 nm zwischen 0–20%, bevorzugt zwischen 0–10% liegen. Dabei können dann handelsübliche LEDs mit ausreichend hoher Lichtausbeute auf der Anzeigeseite eingesetzt werden. Im Wellenlängenbereich von 630–790 nm steigt die Transmission der dunklen Beschichtung auf bis zu 90% an.

[0051] Die LAB-Werte der dunklen semitransparenten Beschichtung liegen im Bereich von $L = 22-27$, $a = -1,0$ bis 1,0, $b = -2,0$ bis $-0,5$.

[0052] Die LAB-Werte der hellen semitransparenten Beschichtung liegen im Bereich von $L = 60-90$, $a = -1,5$ bis $-1,0$, $b = 5,0$ bis 8,0.

[0053] Prinzipiell ist es erfindungsgemäß möglich, durch eine gezielte Wahl des Farbmittels und Einarbeitung dieses Farbmittels in den Sol-Gel-Binder und anschließende Beschichtung eines Substrats mit der Sol-Gel-Farbe quasi jeden Farbort zu generieren.

[0054] Die Streuung innerhalb der dunklen semitransparenten Beschichtung liegt im Bereich von 0–3, 5%, bevorzugt 0–2,5%. Die Streuung innerhalb der hellen (auf TiO₂-Partikel basierenden) semitransparenten Beschichtung liegt im Bereich von 5–85%, bevorzugt 10–75%.

[0055] Diese Werte werden mit einer dem Fachmann bekannten Haze-Messung bestimmt.

Ausführungsbeispiel 1:

[0056] Es werden 0,08 mol GPTES (Glycidylxypropyltriethoxysilan) mit 0,02 mol TEOS (Tetraethoxysilan) mit 0,018 mol para-Toluolsulfonsäure versetztem Wasser hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und 23, 0 g Binder erhalten.

[0057] 23 g dieser Lösung werden 25 g polyester-modifiziertes Silikon Silikofal HTT, 6 g (3,4-Epoxy-cyclomethyl)3,4epoxycyclohexancarboxylate, 3,5 g Farbstoff Orasol RLI, 1 g 1,5-Diazobicyclo(4.3.0)non-5-ene, 0,4 g Airex 931, 0,1 g BYK 307 und 0,2 g DC 11 zugegeben. Die Lösung wird 1 h gerührt.

[0058] Nach vollständiger Vermischung der Lösung wird mittels Siebdruck mit einem 100er Sieb eine ca. 7 µm (140er Sieb: ca. 5 µm) dicke Schicht auf eine transparente Glaskeramik aufgebracht. Die Farbe wird 1 h bei 170°C und anschließend 1 h bei 200°C ausgehärtet.

Ausführungsbeispiel 2:

[0059] Anstelle des in dem Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Farbstoff Orasol RLI werden im Ausführungsbeispiel 2 2,5 g des Pigments TiN mit Primärpartikelgröße 25 nm der Lösung zugegeben.

Ausführungsbeispiel 3:

[0060] Anstelle des in dem Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Farbstoff Orasol RLI werden im Ausführungsbeispiel 3 10 g des Effektpigments Iridin 111 mit Primärpartikelgröße 10–60 µm der Lösung zugegeben.

[0061] In der anliegenden **Fig. 1** ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer mit Orasol RLI eingefärbten semitransparenten Beschichtung auf Glaskeramik mit einer mittleren Schichtdicke von 5 µm gezeigt. Der in der Skizze mit a bezeichnete Bereich zeigt eine 20.000-fache, der mit b bezeichnete eine 50.000-fache und der mit c bezeichnete eine 200.000-fache Vergrößerung.

[0062] In **Fig. 2** ist die Transmission einer mit Orasol RLI eingefärbten semitransparenten Beschichtung auf einer Glaskeramik in Abhängigkeit von der

verwendeten Siebstärke einer Siebdruckvorrichtung gezeigt. Dabei ist ein 77er, ein 100er und ein 140er Sieb dargestellt.

Patentansprüche

1. Beschichtungsmaterial zur semitransparenten Beschichtung insbesondere von Glas oder Glaskeramik, insbesondere einer Glas- oder Glaskeramikoberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmaterial zumindest eine Sol-Gel basierte Matrix aufweist, der Farbstoffe, Pigmente und/oder Nanopartikel zugesetzt sind und dass der Sol-Gel basierten Matrix ein polyester- und/oder ein epoxyfunktionalisiertes Silikonharz, insbesondere ein polyester-modifiziertes Silikonharz zugegeben ist.

2. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Precursor für die Sol-Gel Matrix ein Metallalkoholat, vorzugsweise in Form von Alkoxysilanen, besonders bevorzugt ein Tetraalkoxysilan verwendet wird.

3. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Precursoren für die Sol-Gel-Matrix eine Mischung aus Tetraethoxysilan und Trialkoxysilan verwendet wird.

4. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkoxysilan eine organisch vernetzbare Funktionalität, nämlich Epoxy-, Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl- und/oder Allylsilan aufweist.

5. Semitransparentes Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der anorganische Vernetzungsgrad des die Sol-Gel-Matrix bildenden Hydrolysats im Bereich zwischen 11% und 50%, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 15% und 35% liegt, wobei der anorganische Vernetzungsgrad ²⁹Si-NMR-spektroskopisch bestimmt wird.

6. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsmaterial anorganische Nanopartikel, vorzugsweise SiO₂-Nanopartikel aufweist.

7. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Viskosität des Beschichtungsmaterials im Bereich zwischen 200–1000 mPas, bevorzugt im Bereich zwischen 250–600 mPas liegt.

8. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Restlösungsmittelgehalt des die Sol-Gel-Matrix bildenden Hydrolysats kleiner oder gleich 10% beträgt.

9. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Farbstoffe Orasol, insbesondere Orasol RLi, Azofarbstoffe, insbesondere Methyloorange, Alizarinorange oder Kongorot, Triphenylmethanfarbstoff, insbesondere Malachitgrün, Eosin, Fluoreszin, Aurin, Phenolphthalein, Küpenfarbstoff, insbesondere Anthrachinon-Farbstoffe, Indigo und Thioindigo, Fluoreszenzfarbstoff, Perylenfarbstoff und/oder Phthalocyanin verwendet sind.

10. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass als anorganische Pigmente TiO₂ (Anatas und/oder Rutil), ZrO₂ (amorphe, monokline und/oder tetragonale Phase), Ca dotiertes ZrO₂ oder Y₂O₃ dotiertes ZrO₂, MgO dotiertes ZrO₂, Gd₂O₃ dotiertes CeO₂, Y-dotiertes ZrO₂, SiO₂, B₂O₃ gamma oder alpha Al₂O₃, amorphes Al₂O₃, SnO₂, ZnO, Bi₂O₃, Li₂O, K₂O, SrO, NaO, CaO, BaO, La₂O₃ und/oder HfO₂, Böhmit, Andalusit, Mullit und Mischoxide enthalten sind.

11. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Pigment nicht oxidische Nanopartikel, insbesondere Rußpartikel und/oder Titan nitrid verwendet sind.

12. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Pigmente eine Korngröße im Bereich zwischen 1 bis 200 nm, bevorzugt 5 bis 100 nm, besonders bevorzugt 10 bis 50 nm aufweisen.

13. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Lösungsmittel ein hochsiedendes Lösungsmittel verwendet ist.

14. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass es bei einer Temperatur $\leq 230^\circ\text{C}$ aushärtbar ist.

15. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass es organische Härter und/oder Vernetzer aufweist, die mehrere organisch vernetzbare Gruppen aufweisen, wobei bevorzugt Bisepoxid und/oder Bismethacrylat verwendet ist.

16. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass das molare Verhältnis von vernetzbarem organischen Silanen zu Monomer des Härters oder Vernetzers im Bereich zwischen 35:1 bis 10:1, bevorzugt 25:1 bis 15:1 beträgt.

17. Semitransparente Beschichtung auf einem Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sol-Gel-Anteil eine

anorganische und eine organische Vernetzung aufweist.

18. Semitransparente Beschichtung auf einem Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Silikonharze mit Halogenen und/oder organischen Gruppen funktionalisiert sind, insbesondere mit Alkanen, Alkenen, Aromaten, Aldehyden, Ketonen und/oder Ethern.

19. Semitransparente Beschichtung auf einem Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Silikonharz wenigstens einen Phenyl- und/oder Vinylrest aufweist.

20. Semitransparentes Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Silikonharz über Q₀-Gruppen, Q₁-Gruppen, eine M-, eine D- und/oder eine T-Gruppe verfügt.

21. Substrat mit einer semitransparenten Beschichtung, die von einem Beschichtungsmaterial gebildet ist, wobei das Substrat zumindest teiltransparent ist und vorzugsweise aus Glas oder Glaskeramik besteht und wobei das Beschichtungsmaterial eine Sol-Gel-Matrix, Farbstoffe, Pigmente und/oder Nanopartikel und polyester- und/oder epoxyfunktionalisierte Silikonharze, insbesondere polyestermodifizierte Silikonharze aufweist.

22. Substrat nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass die mittlere Schichtdicke der von dem Beschichtungsmaterial gebildeten Beschichtung im Bereich zwischen 1–20 μm , bevorzugt zwischen 2–10 μm , besonders bevorzugt zwischen 4–8 μm beträgt,

23. Substrat nach Anspruch 21 oder 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Transmission des semitransparenten, beschichteten Substrates im Wellenlängenbereich von 380 nm–630 nm zwischen $\geq 0\%$ bis 20%, bevorzugt $\geq 0\%$ bis 10% liegt.

24. Substrat nach einem der Ansprüche 21 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass der LAB-Wert der Beschichtung bei Aufsicht durch das Substrat hindurch im Bereich zwischen $L = 22\text{--}27$, $a = -1,0$ bis 1,0; $b = -2,0$ bis $-0,5$ beträgt, oder dass der LAB-Wert der Beschichtung bei Aufsicht durch das Substrat hindurch im Bereich zwischen $L = 60\text{--}90$, $a = -1,5$ bis $-1,0$; $b = 5,0$ bis 8,0 beträgt.

25. Substrat nach einem der Ansprüche 21 bis 24, **dadurch gekennzeichnet**, dass die optische Streuung der Beschichtung im Bereich zwischen 0–3,5%, vorzugsweise zwischen 0–2,5% beträgt, oder dass die optische Streuung der Beschichtung im Bereich zwischen 5–85%, bevorzugt 10–75% beträgt.

26. Substrat nach einem der Ansprüche 21 bis 25 mit einer semitransparenten Beschichtung die von einem Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 20 gebildet ist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

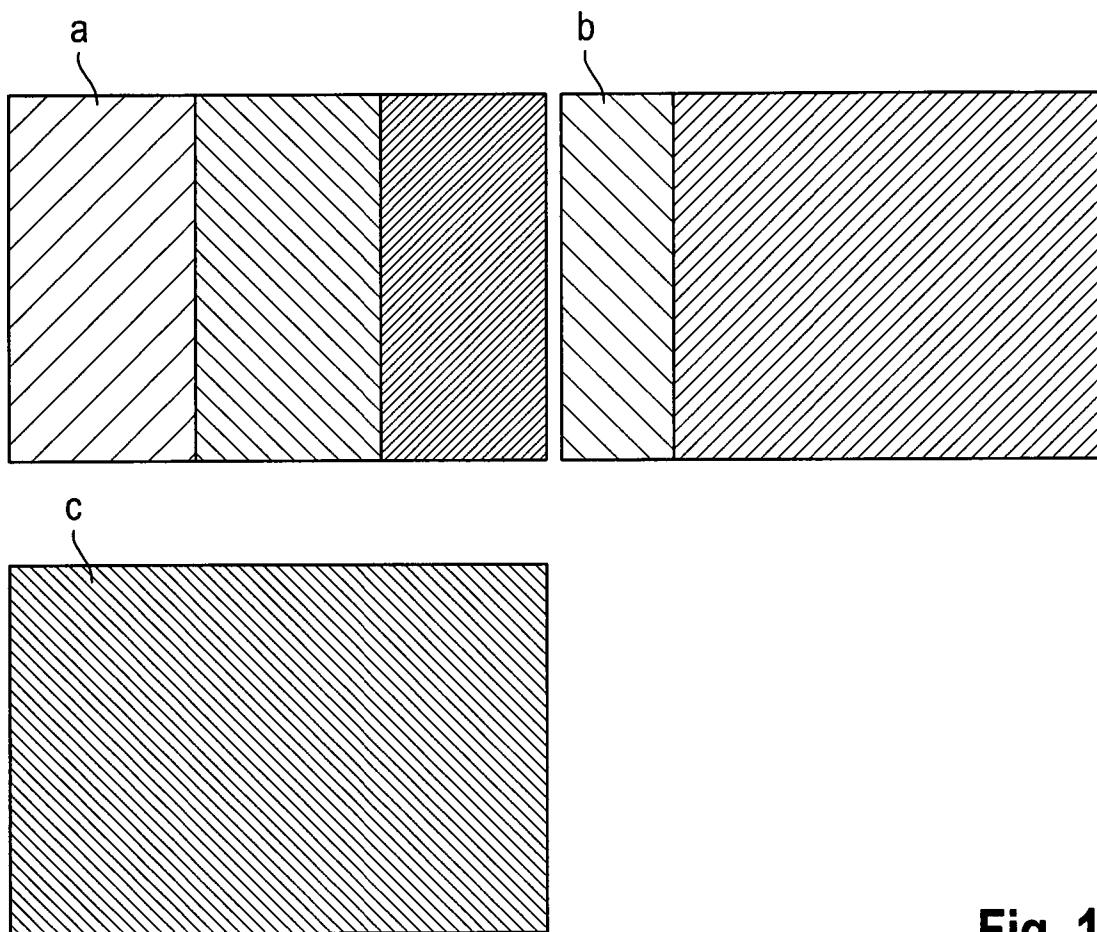


Fig. 1

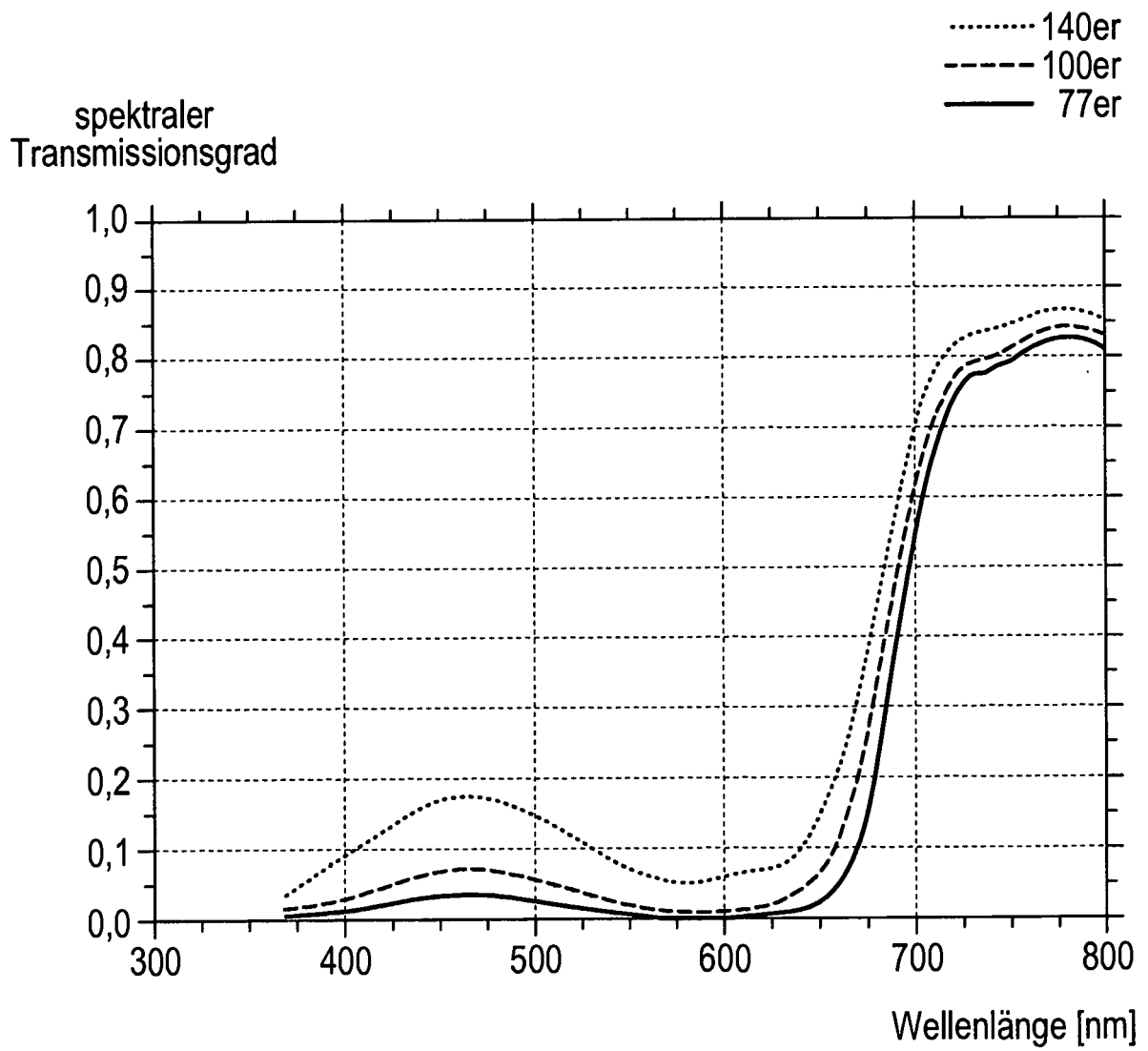


Fig. 2