



(11) **EP 1 909 971 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.10.2010 Patentblatt 2010/40

(51) Int Cl.:
B05D 1/26^(2006.01) B05D 1/28^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06776219.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2006/006856

(22) Anmeldetag: **13.07.2006**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/014631 (08.02.2007 Gazette 2007/06)

(54) **SUBSTRAT, UMFASSEND ZUMINDEST EINE VOLL- ODER TEILFLÄCHIGE MAKROSTRUKTURIERTE SCHICHT, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**

SUBSTRATE COMPRISING AT LEAST ONE ENTIRE SURFACE OR PARTIAL SURFACE
MACROSTRUCTURED LAYER, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND ITS USE

SUBSTRAT COMPRENANT AU MOINS UNE COUCHE MACROSTRUCTUREE SUR TOUTE OU
UNE PARTIE DE LA SURFACE, SON PROCEDE DE PRODUCTION ET SON UTILISATION

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

• **RÖMER-SCHEUERMANN, Gabriele**
55218 Ingelheim (DE)

(30) Priorität: **03.08.2005 DE 102005036427**

(74) Vertreter: **Sawodny, Michael-Wolfgang**
Dreiköniggasse 10
89073 Ulm (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.04.2008 Patentblatt 2008/16

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 941 773 WO-A-97/38810
WO-A-2004/022338 WO-A2-2006/060621
DE-A1- 10 019 822 FR-A- 2 862 635
US-A- 5 970 873 US-A1- 2003 194 545

(73) Patentinhaber: **Schott AG**
55122 Mainz (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHUMACHER, Jörg**
70806 Kornwestheim (DE)
• **HENZE, Inka**
55268 Nieder-Olm (DE)
• **GUDGEL, Todd**
Morton Grove, IL 60053 (US)

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 017, Nr. 265 (P-1542), 24. Mai 1993 (1993-05-24) & JP 05 005922 A (RICOH CO LTD), 14. Januar 1993 (1993-01-14)**
• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 12, 5. Dezember 2003 (2003-12-05) & JP 2004 347851 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 9. Dezember 2004 (2004-12-09)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 909 971 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Substrat, umfassend zumindest eine voll- oder teilflächige makrostrukturierte Schicht, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

[0002] Zur Herstellung vieler funktioneller Schichten bzw. Schichtsysteme, insbesondere auf Gläsern und Glaskeramiken als Substratmaterialien, wird häufig die Sol-Gel-Technologie verwendet. Beispiele für solche Sol-Gel-Schichten sind:

Schichtfunktion:	Schicht/Schichtsystem	Beispiele eingesetzter Sol-Gel-Lösungen
anti-Reflex	mehrschichtiges System: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	alkoholische Si- und Ti-Alkoxidlösungen
Photokatalytisch	TiO_2 -Schicht (Anatas)	kolloidale TiO_2 -Lösung
anti-mikrobiell	Ag enthaltende-Schicht	kolloidale Ag-Lösung
Dekorativ	farbige SiO_2 -Schicht	SiO_2 -Sol mit Farbstoff(en) oder Pigmenten
easy-to-clean	silanierte Glasoberfläche mit hydrophoben Kohlenstoffseitenketten	Lösung mit Fluoralkylsiloxanen
Electrochrom	WO_3 -Schicht auf TCO-beschichtetem Substrat	alkoholisches WO_3 -Sol

[0003] Je nach Anwendungsfall weisen die eingesetzten Sol-Gel-Lösungen unterschiedliche Viskositäten auf. Häufig liegt diese aber in der Größenordnung von wässrigen Lösungen und ist damit sehr gering. Üblicherweise erfolgt die Applikation der Schichten vollflächig unter Verwendung gängiger Applikationsverfahren, wie Tauchen, Fluten, Spritzen, Sprühen, Gießen, Streichen, Walzen oder Schleudern. In der Regel werden die Schichten durch einen nachgeschalteten Tempersschritt ausgehärtet.

[0004] Eine besondere Herausforderung stellt die Strukturierung derartiger funktioneller Schichten dar, da die klassischen Druckverfahren, wie z.B. der Offset- oder Siebdruck, wegen der geringen Viskositäten der verwendeten Lösungen hier versagen. Jedoch ist die Herstellung von farbigen, transparenten Schichten auf Glassubstraten mit Hilfe der Digitaldrucktechnik bekannt. Hierbei kann beispielsweise von SiO_2 -Solen ausgegangen werden, die organische Farbstoffe enthalten.

[0005] Ferner gibt es zur Aufbringung von strukturierten Sol-Gel-Schichten im Stand der Technik bereits einige Vorschläge:

[0006] Gemäß der WO 97/38810 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer gesinterten Struktur auf einem Substrat beschrieben, wobei eine Teilchen enthaltende Flüssigkeit, wie eine Sol-Gel-Lösung, durch einen Tintenstrahldrucker auf ein Substrat aufgebracht und die aufgebrachte Flüssigkeit mittels eines Laserpulses verdampft und so schichtweise eine gesinterte Struktur aufgebaut wird.

[0007] Die WO 02/17347 A1 offenbart ein Verfahren zum Verfestigen und Strukturieren einer Sol-Gel-Zusammensetzung auf einer Oberfläche eines Substrats, wobei eine Schicht einer Sol-Gel-Zusammensetzung auf einer Oberfläche eines Substrats abschieden wird, ein Elektronenstrahl auf ausgewählte Bereiche des Sol-Gel-Films gerichtet wird, um den Sol-Gel-Film auszuhärten und die nicht ausgehärteten Bereiche mit einem Lösungsmittel wieder entfernt werden.

[0008] Ferner bezieht sich die EP 0 329 026 A1 auf eine Tintenstrahl- und ein diesbezügliches Druckverfahren, wobei die Tinte 90 bis 99,9 Gew.-% eines wässrigen Sol-Gel-Mediums umfasst, bevorzugt eine Mischung aus Carra-geenan und Wasser, sowie 0,1 bis 10 Gew.-% eines farbgebenden Mittels, und die Tinte eine thermisch reversibel umwandelbare Sol-Gel-Tinte darstellt, die bei Umgebungstemperatur ein Gel ist und bei Temperaturen zwischen etwa 40 °C und 100 °C ein Sol darstellt. Die Tinte wird als Sol auf das Substrat aufgebracht, wo diese unter Abkühlen ein Gel ausbildet. Das verwendete Substrat ist praktisch ausschließlich Papier, in das die Tinte penetriert.

[0009] Die Offenlegung der US 5 970 873 betrifft ein Bildgebungsverfahren, umfassend ein bildweises Auftragen eines Gemischs aus einem Sol-Vorläufer und einer Flüssigkeit als dünner Schicht auf ein Substrat und Entfernen der Flüssigkeit aus der dünnen Schicht, um bildweise eine unlösliche, vernetzte, polymere Sol-Gel-Matrix zu bilden. Es wird auch ein mit dem Verfahren hergestelltes Abbildungselement, beispielsweise eine Druckplatte für das lithographische Drucken, beschrieben. Der in der Sol-Gel-Matrix erzeugte Bildbereich dient daher als "Negativ", auf das Druckfarbe aufgebracht wird, das dann auf ein geeignetes Empfängermaterial übertragen wird, um das Bild zu reproduzieren.

[0010] Ferner offenbart die WO 99/33760 ein Verfahren zur Bereitstellung eines Gegenstands mit visuell sichtbaren Mustern, wobei zunächst mindestens ein Oberflächenbereich eines Substrats maskiert, dann mindestens eine dünne Schicht auf die maskierten und unmaskierten Bereiche der Oberfläche aufgebracht und die Maske wieder entfernt wird, um das gewünschte Muster zu erzeugen. Der hiermit hergestellte Gegenstand weist mindestens einen ersten Abschnitt auf, der einen im allgemeinen transparenten dünnen Film, ausgewählt aus metallhaltigen, halbmethallhaltigen Beschich-

tungen und Kombinationen hiervon, trägt, der unter reflektiertem Licht betrachtet, eine erste Farbe zeigt und unter hindurch tretendem Licht eine zweite Farbe zeigt, sowie einen zweiten Abschnitt, der sich sichtbar im Kontrast vom ersten unterscheidet. Die Sol-Gel-Technologie wird zwar erwähnt, aber es werden keinerlei Ausführungen gemacht, wie dies erfolgen kann.

[0011] Schließlich beschreibt die DE 100 19 822 A1 ein Lift-off-Verfahren zur Mikrostrukturierung dünner Schichten, wobei eine Maske auf ein Substrat aufgebracht wird, die an den zu beschichtenden Stellen Aussparungen enthält, ganzflächig ein Sol auf das mit der Maske bedeckte Substrat aufgebracht wird, der Sol-Film ausgehärtet, die Maske zusammen mit dem auf der Maskenoberfläche vorhandenen gehärteten Sol entfernt und der gehärtete Sol-Film durch Zuführen von Energie in den gewünschten Festkörperzustand überführt wird. Es ist auch ein mit diesem Verfahren hergestelltes, mit einer mikrostrukturierten dünnen Schicht versehenes Bauteil, wie ein Halbleiterbauteil, beschrieben.

[0012] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, in Weiterbildung des Standes der Technik, ein möglichst flexibles, nicht aufwendiges und kostengünstiges Verfahren bereitzustellen, mit dem in einfacher Weise Strukturen auf einem Substrat erzeugt werden können. Insbesondere soll es möglich sein, ein beliebiges Substrat mit einer gewünschten Struktur zu versehen.

[0013] Die vorliegende Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Substrat, nach Anspruch 1.

[0014] Gegenstand der Erfindung sind auch 3 Verfahrensvarianten zur Herstellung des erfindungsgemäßen Substrats, das gemäß der Variante (a) die nachfolgenden Schritte aufweist:

- Aufbringen einer Sol-Gel-Lösung in strukturierter Form auf das Substrat nach Anspruch 7.

[0015] Die vorliegende Erfindung umfasst demnach Substrate mit einer strukturierten Beschichtung, wobei zur Herstellung der strukturierten Beschichtung eine Sol-Gel-Lösung verwendet wird. Der Begriff "Struktur" soll erfindungsgemäß möglichst weit ausgelegt werden und umfasst beispielsweise ein Muster, Logo, Bild(er), Worte, eine Markierung, Schraffur, Kennzeichnung, Beschriftungen, in einer oder verschiedenen definierten optischen Erscheinungsformen, Funktionalitäten oder dergleichen. Diese Struktur kann vollflächig oder nur teilflächig auf einem Substrat vorgesehen sein.

[0016] Als Grundlage für die Struktur dient ein Sol-Gel-System, d.h. ein Sol, welches nach dem Trocknen einen dünnen, vorzugsweise transparenten, Gelfilm ausbildet, der bevorzugt durch Einbrennen/Tempnern aushärtet. Der Begriff "Sol-Gel-Schicht" soll in der vorliegenden Erfindung eine Schicht darstellen, die durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurde.

[0017] Hierbei können auch sogenannte Nanosole Verwendung finden. Der durchschnittliche Teilchendurchmesser derartiger Sole liegt im Bereich <800 nm, bevorzugt <200 nm, besonders bevorzugt <100 nm.

[0018] Die Sol-Gel-Schicht basiert auf einem oder mehreren Metalloxiden und wird vorzugsweise ausgewählt aus mindestens einem Titan-, Zirkon-, Silizium-, Aluminium-, Zinn-, Bor- oder Phosphoroxid oder Mischungen hiervon. Besonders bevorzugt ist Siliziumoxid enthalten, es können aber auch andere bzw. weitere Metalloxide vorliegen. Im Rahmen der Erfindung werden unter dem Begriff "Metall" auch die Halbmetalle, wie beispielsweise Silizium und Germanium, verstanden.

[0019] Als "Sol-Gel-Lösungen" werden erfindungsgemäß beispielsweise sogenannte klassische Sol-Gel-Lösungen verwendet, die neben einer geeigneten Menge an gewünschten Additiven einen Metalloxid-Precursor, ein Lösungsmittel, einen geringfügigen Anteil an Wasser zur Vorkondensation und einen Katalysator (Säure oder Base) enthalten oder hieraus bestehen. Weiterhin kommen kolloidale Metalloxid-Lösungen = Lösungen von nanoskaligen Metalloxid-Pulvern in Wasser oder anderen Lösungsmitteln zum Einsatz; in manchen Fällen werden klassischen Sol-Gel-Lösungen auch nanoskalige Metalloxid-Pulver zusätzlich beigemischt. Lösungsmittel sind üblicherweise Wasser oder ein wässrig/organisches Lösungsmittel, wie beispielsweise Ethanol oder Aceton. Bevorzugt langzeitstabile Sol-Gel-Lösungen können auch in rein organischen Lösungsmitteln gelagert werden. Diese Sole sind klare und stabile Lösungen mit Feststoffgehalten in der Regel im Bereich von etwa 1 bis etwa 30 Gew.-%. Die Metalloxidgehalte können aber auch deutlich höher sein. Zur Herstellung einer Beschichtung wird ein Teil des Lösungsmittels verdampft, wodurch die Teilchen chemisch oder physikalisch aggregieren und eine dreidimensionale Vernetzung (Gelierung) stattfindet. Nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels resultiert eine lösungsmittelfreie Beschichtung einer porösen Sol-Gel-Schicht, die unter Einwirkung höherer Temperaturen weiter vernetzt und dadurch aushärtet und verdichtet.

[0020] Die Sol-Gel-Matrix kann auch in beliebiger Weise chemisch durch Co-Hydrolyse oder Co-Kondensation modifiziert werden. Diese Modifikationen sind dem Fachmann bekannt. Derartige organisch modifizierte Sol-Gel-Verbindungen sind beispielsweise unter der Marke ORMOCER® bekannt geworden.

[0021] Prinzipiell kann die Sol-Gel-Beschichtung direkt in strukturierter Form gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (a) unter Verwendung verschiedener Drucktechniken erfolgen. Insbesondere sind hier der Tampon- und der Tiefdruck zu nennen, da diese sich für die Verarbeitung von niederviskosen Flüssigkeiten besonders gut eignen.

[0022] Darüber hinaus ist eine Vollflächenbeschichtung des Gegenstands möglich, wobei die Strukturierung dieser Beschichtung in weiteren Arbeitsgängen in der Regel unter Verwendung von Abdecklacken gemäß der erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten (b1) und (b2) erfolgt.

[0023] Nach einer ersten erfindungsgemäßen Variante (a) kann bei den Substraten die Sol-Gel-Lösung, die zur Sol-Gel-Schicht umgewandelt wird, direkt in strukturierter Form aufgebracht werden:

[0024] Strukturierte Flüssigbeschichtungen lassen sich generell unter Verwendung der bekannten Drucktechnologien auf das Substrat aufbringen, jedoch war dies bisher nicht für Sol-Gel-Lösungen bekannt, die zur Herstellung funktioneller Schichten eingesetzt werden. Herkömmliche Sol-Gel-Lösungen trocknen sehr schnell, was große Schwierigkeiten bei Drucktechniken verursachen kann. Ohne eine Modifizierung der Lösung, besonders der Lösungsmittel sind viele Verfahren nicht nutzbar, da die Beschichtung auf dem Übertragungsmedium oder in den Druckdüsen reagiert. Es ist wichtig, dass während des Druckvorgangs keine/kaum Kondensationsreaktionen stattfinden. Die vorliegende Erfindung stellt nun Wege bereit, womit - im Gegensatz zum Stand der Technik - auch bekannte Drucktechnologien verwendet werden können, wobei die obigen Probleme auf ein Mindestmaß herabgesetzt oder gänzlich vermieden werden.

[0025] Durch den Einsatz von für die spezielle Drucktechnologie maßgeschneiderten Sol-Gel-Lösungen, die beispielsweise eine Modifizierung der Viskosität der Lösung und/oder eine geeignete Wahl des Lösungsmittels einschließen, werden erstmals bislang nicht einsetzbare Drucktechnologien zugänglich. So kann beispielsweise in pigmentgefüllten Systemen eine hochviskos eingestellte Sol-Gel-Lösung für den Siebdruck verwendet werden.

[0026] Da Sol-Gel-Lösungen in der Regel eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen, sind zur Herstellung von strukturiert beschichteten Gegenständen insbesondere der Tampon- und Tiefdruck geeignet. Das Aufbringen der Sol-Gel-Lösung in bereits strukturierter Form gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) wird demnach auf das Substrat vorzugsweise mit einer niedrigviskosen Sol-Gel-Lösung mit einem bekannten Druckverfahren durchgeführt. Unter "niedrigviskos" wird in der vorliegenden Erfindung eine Viskosität im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10^4 mPa s verstanden.

[0027] Wenn strukturierte Schichten, insbesondere Substrate mit strukturierten, Schichten, beispielsweise dekorativen Farbschichten, auf Sol-Gel-Basis hergestellt werden sollen, kommen vorzugsweise auch pigmentgefüllte Farbformulierungen zum Einsatz, die eine Sol-Gel-Lösung beispielsweise als Bindemittel enthalten. Je nach Wahl des Verhältnisses von Pigment- zu Bindemittelanteil (incl. Lösungsmittel) sowie gegebenenfalls zugesetzter eindickender Additive kann bei der Formulierung dann eine sehr hohe Viskosität eingestellt werden. Derartige eindickende Additive sind beispielsweise Cellulose, Celluloseether, Stärke, Aerosile (pyrogene Kieselsäuren), Bentone, hydrophob modifizierte Polyoxethylene, Acrylate, Polyurethane, Polyamide, Polyolefine, Rizinusöl und basische Sulphonate.

[0028] Wenn eindickende Additive zugesetzt werden und eine hochviskose, ausreichend thixotrope Sol-Gel-Lösung erhalten wird, gelingt das Aufbringen der strukturierten Beschichtung auch mit Hilfe des Siebdrucks oder anderer Drucktechniken, wie Offset-, Hoch- und Tampondruck. Unter einer "hochviskosen", "ausreichend thixotropen" Sol-Gel-Lösung wird hier verstanden, dass die Viskosität - bei Abwesenheit von Scherkräften - über einer Grenze von etwa 10^3 mPa s, insbesondere etwa 10^4 bis 10^6 mPa s liegt. Thixotropie bezeichnet die Eigenschaft eines Nicht-Newtonschen Fluids, nach einer Scherung eine niedrigere Viskosität zu zeigen und sich bei Stillstand wieder aufzubauen.

[0029] Gegenüber der US 5 970 873 wird in der vorliegenden Erfindung (Variante a) kein "negatives" Bild erzeugt, welches dann als Grundlage für die Erzeugung eines "positiven" Bildes dient, sondern es wird unmittelbar eine positive Struktur hergestellt. Das erfindungsgemäße Substrat, umfassend eine Struktur, ist kein Abbildungselement, und es erfolgt auch kein bildweises Aufbringen eines Sol-Vorläufers. d.h. die Verwendung dient nicht vornehmlich der Herstellung lithographischer Druckplatten. Außerdem muß der als Sol verwendete Ether oder Ester des Metalloxids nicht mindestens eine "melanophile" Seitengruppe tragen.

[0030] Nach weiteren erfindungsgemäßen Varianten (b1) und (b2) kann die Sol-Gel-Schicht vollflächig auf das Substrat aufgebracht und anschließend in weiteren Arbeitsschritten strukturiert werden:

[0031] Die Strukturierung von vollflächigen Beschichtungen gelingt in der Regel durch Verwendung von Abdecklacken. Diese lassen sich auf zwei verschiedene Weisen gemäß den beiden Verfahrensvarianten (b1) und (b2) der Erfindung einsetzen:

[0032] Nach einer erfindungsgemäßen Variante können diese an den zu strukturierenden Stellen der Schicht als Positivlacke direkt auf das Substrat aufgebracht werden (erfindungsgemäße Verfahrensvariante (b1)). Vorzugsweise werden hierbei (sieb-)druckfähige Abdecklacke eingesetzt. Hierbei kann die Auftragung des Abdecklacks bereits bevorzugt in strukturierter Form erfolgen.

[0033] Alternativ wird ein Fotolack verwendet. Hierbei kann die Strukturierung auch nach einer Vollflächenauftragung des Fotolacks in einem zweiten Schritt mit Hilfe eines Belichtungsschritts und anschließender Entfernung der nicht zu belackenden Bereiche erfolgen. Anschließend erfolgt die Vollflächenbeschichtung des präparierten Substrats unter Verwendung der Sol-Gel-Lösung. Die Verwendung von (sieb-)druckfähigen Lacken ist gegenüber derjenigen von Photolacken bevorzugt, da diese deutlich kostengünstiger sind und ihre Applikation mit einem deutlich geringeren Aufwand verbunden ist.

[0034] Als Lösungs- oder Dispergiermittel für die Sol-Gel-Lösung sämtlicher erfindungsgemäßer Verfahren kann ein beliebiges, für ein derartiges Verfahren geeignetes Lösungs- oder Dispergiermittel oder ein Lösungsmittelgemisch verwendet werden. Beispiele sind Wasser und Alkohole, zum Beispiel Ethanol, oder Alkohol-Wasser-Gemische. Für die Herstellung von Sol-Gel-Beschichtungen auf Siliziumoxidbasis können beispielsweise Alkohole, aber auch aprotische Lösungsmittel, wie Dioxan, oder wässrige Lösungsmittel Verwendung finden.

[0035] Die erfindungsgemäß aufgetragenen Sol-Gel-Schichten, die in den erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten (b1) und (b2) zum Einsatz kommen, haben vorzugsweise Schichtdicken im Bereich von 1 nm bis 100 µm, bevorzugt 1 nm bis 1 µm, insbesondere 1 bis 200 nm. Je nach Funktion variieren die (bevorzugten) Schichtdicken sehr stark. Werden im Fall einer easy-to-clean-Schicht lediglich einige Monolagen auf dem Substrat abgeschieden, d. h. die Schichtdicke bewegt sich hier im nm-Bereich, so kann es bevorzugt sein, wenn pigmentgefüllte, dekorative Sol-Gel-Schichten blickdicht ausgeführt sind. Dies wird beispielsweise mit Schichtdicken von mindestens 10 µm oder deutlich darüber erreicht.

[0036] Wenn eine voll- oder teilflächige Schicht aufgetragen werden soll, wird diese bevorzugt durch ein Sprüh-, oder Tauchverfahren aufgebracht, wobei auch sämtliche andere dem Fachmann bekannte Verfahren einsetzbar sind, z.B. ein Schleudern, Roll-Coating (Walzen), Streichen, Gießen oder Rakeln.

[0037] Erfindungsgemäß sind Sol-Gel-Schichten bevorzugt, die ganz spezielle Funktionen erfüllen, die für kommerzielle Produkte genutzt werden können. Das Trocknen gemäß Verfahrensvariante (b1) wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur (25 °C) bis 300 °C durchgeführt, bis im wesentlichen sämtliches Lösungsmittel entfernt wurde, wobei als Lösungsmittel der Sol-Gel-Lösung Wasser, Alkohol, alle dem Fachmann bekannten, insbesondere gängigen, vorzugsweise halogenfreien, niedrig- (Siedepunkt: bis 120 °C) und hochsiedenden Lösungsmittel (Siedepunkt: 120 bis 250 °C) und Mischungen hiervon bevorzugt sind. Die Trocknungszeit liegt im allgemeinen im Bereich von wenigen Minuten bis 1 oder mehreren Tagen. In einigen Anwendungsfällen ist die Qualität der so gebildeten Schichten ausreichend, so dass kein weiterer Produktionsschritt zum Einbrennen erforderlich ist.-Es lassen sich keine bevorzugten Trocknungszeiten angeben, da diese je nach Anwendungsfall sehr unterschiedlich sein können.

[0038] Nach Trocknung der Sol-Gel-Schicht wird der Abdecklack wieder entfernt. Dies kann durch mechanische Mittel, wie Abziehen, Abwischen, Abbürsten, chemische Mittel, wie Ablösen mit Hilfe eines Lösungsmittels oder Wasser, Säuren oder Laugen, oder durch Einsatz von pyrolytischen Mitteln geschehen.

[0039] In den meisten Anwendungsfällen wird die getrocknete Sol-Gel-Schicht anschließend eingebrannt. Ein "Einbrennen" gemäß der Variante (b1) bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die getrocknete Sol-Gel-Schicht durch chemische Reaktion, Sintern und/oder Anregung von Diffusionsprozessen in ihre endgültige Form überführt wird. Hierzu wird das Substrat mit der aufgetragenen getrockneten Schicht für eine Zeitdauer von 10 min bis zu 3 h einer Temperatur im Bereich zwischen Raumtemperatur und 800°C, bevorzugt zwischen 250 und 800 °C ausgesetzt.

[0040] Abdecklacke können den zum Aushärten der Sol-Gel-Schichten notwendigen Temperaturen in der Regel nicht ausgesetzt werden, so dass diese vor dem Einbrennen entfernt werden.

[0041] Das Einbrennen hat den Vorteil, dass sich die mechanische und chemische Beständigkeit der Schicht drastisch erhöht. In einigen Fällen erhält die Schicht durch das Einbrennen erst ihre eigentlich erwünschte Funktion. Der beschichtete Gegenstand wird in diesen Fällen erst nach dem Einbrennschritt in der jeweiligen Anwendung einsetzbar.

[0042] Durch das Einbrennen kann auch gezielt auf bestimmte Eigenschaften der Schicht Einfluss genommen werden. So hängt beispielsweise die optische Entspiegelungswirkung von SiO₂-TiO₂-Wechselschichtsystemen (Anti-Reflex) entscheidend von den Brechzahlen der jeweiligen, im Schichtpaket vorhandenen Einzelschichten ab. Diese wiederum ist strukturabhängig. Die chemische Struktur stellt sich ihrerseits je nach Wahl der Einbrennbedingungen unterschiedlich ein. Somit ist die Anti-Reflex-Wirkung solcher Schichtsysteme u. a. entscheidend von den Bedingungen beim Einbrand der Schichten abhängig.

Hierdurch wird die Sol-Gel-Schicht vorzugsweise bereits in ihre endgültige Form überführt, so dass weitere Nachbehandlungsschritte nicht notwendig sind.

[0043] Im Gegensatz zu dem Verfahren gemäß der DE 100 19 822 A1 werden in der vorliegenden Erfindung keine Mikrostrukturen erzeugt, die beispielsweise bei Halbleiterbauteilen Verwendung finden können, und beispielsweise nur unter einem Mikroskop für das Auge sichtbar werden. Erfindungsgemäß werden demgegenüber makrostrukturierte Bereiche, beispielsweise grobstrukturierte gegebenenfalls großflächige Bereiche, hergestellt. Dies bedeutet, dass Strukturen in der Größenordnung bis zu minimal etwa 50 bis 100 µm (entspricht etwa der Breite eines Haares) hergestellt werden können, so dass stets für das Auge sichtbare Strukturen hergestellt werden. Eine Übertragung von derartigen Mikrostrukturen auf Makrostrukturen würde ein Fachmann aufgrund der bekannten Sonderstellung der Halbleitertechnologie nicht in Erwägung ziehen.

[0044] Nach einer weiteren erfindungsgemäßen Variante ist das Aufbringen des Abdecklacks als Negativlack auf ein bereits vollflächig mit der Sol-Gel-Schicht versehenes Substrat möglich (erfindungsgemäße Verfahrensvariante (b2)).

[0045] Das Verdampfen des Lösungsmittels oder Trocknen gemäß Verfahrensvariante (b2) wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis max. 200 °C durchgeführt, bis im wesentlichen sämtliches Lösungsmittel entfernt wurde, wobei als Lösungsmittel der Sol-Gel-Lösung Wasser, Alkohol, alle dem Fachmann bekannten, insbesondere gängigen, vorzugsweise halogenfreien, niedrig- (Siedepunkt: bis 120 °C) und hochsiedenden Lösungsmittel (Siedepunkt: 120 bis 250 °C) und Mischungen hiervon bevorzugt sind. Die Trocknungszeit liegt im allgemeinen im Bereich von wenigen Minuten bis 1 oder mehreren Tage Wegen der Verschiedenheit der herzustellenden Schichten sind die obigen Angaben nur beispielhaft.

[0046] Auch hier kann die Strukturierung des Abdecklacks vorteilhafterweise mittels geeigneter (Sieb-)Druckverfahren, d.h. Auftragen des Abdecklacks in strukturierter Form, oder fotolithografisch, d.h. nach dem Auftragen, erfolgen. In einem

zweiten Verfahrensschritt wird dann die Sol-Gel-Schicht an den frei liegenden Stellen, beispielsweise mit einer geeigneten chemischen Ätzlösung, entfernt. Eine derartige Ätzlösung kann beispielsweise sein: eine wässrige NaOH-Lösung oder eine wässrige HF-Lösung. Schließlich wird der Abdecklack wieder mechanisch, chemisch oder pyrolytisch - wie bereits beschrieben - entfernt.

[0047] Vorteilhafterweise wird der Abdecklack, der entweder in strukturierter Form aufgetragen oder nach dem Auftrag strukturiert wird, nicht eingebrannt.

[0048] Als Abdecklack, insbesondere Fotolack kann jeder dem Fachmann bekannte Lack verwendet werden. Besonders bevorzugt sind Lackklassen, wie: Abdecklacke, Abziehlacke, photostrukturierbare Lacke (Flüssigresists, Trockenresists). Verwendbare kommerziell erhältliche Produkte sind beispielsweise: Abdecklack 80 2039 (Fa. Ferro), Wepelan-Abdecklack SD 2154 E (Fa. Peters), Abziehlack SD 2962 P (Fa. Peters), Flüssigresist AZ 9260 (Fa. Clariant), Flüssigresist AZ nLOF 2070 (Fa. Clariant), Trockenresist EtchMaster ES-102 (Fa. DuPont) und Trockenresist Riston 220 (Fa. DuPont).

[0049] Die erfindungsgemäß eingesetzte Sol-Gel-Lösung enthält vorzugsweise weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anorganischen und/oder organischen Farbstoffen, Pigmenten und/oder Additiven, wie Eindicker, Dispergiermittel, Entschäumer, Antiabsetzmittel, Oberflächenspannungsmodifizierer, Verarbeitungshilfsmittel, Entlüfter, Gleit- und Verlaufsmittel, Vernetzungsadditive, Primer und dergleichen. Zusätze können beispielsweise zum gezielten Einbringen bestimmter Funktionalitäten herangezogen werden. Durch die Zugabe von organischen und/oder anorganischen Farbstoffen oder Pigmenten können beispielsweise zusätzliche Farbeffekte erzeugt werden. Pigmente sind zudem in der Lage weitere Funktionalitäten, wie IR- oder UV-Reflektion, in die Schicht einzubringen.

[0050] Besonders bevorzugt wird eine Sol-Gel-Lösung eingesetzt, die die folgenden Komponenten umfasst oder aus diesen besteht:

- etwa 1 bis etwa 80 Gew.-% Metalloxid, Metalloxidprecursor oder Metalle, wie SiO_2 , Alkoxysilane, Alkylalkoxysilane, fluoridierte Alkylalkoxysilane, TiO_2 , Titanalkoxide, kolloidales Silber bzw. kolloidale Silberverbindungen,
- etwa 20 bis etwa 99 Gew.-% Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohole sowie alle dem Fachmann bekannten, insbesondere gängigen, vorzugsweise halogenfreien, niedrig- (Siedepunkt: bis 120 °C) und hochsiedenden Lösungsmittel (Siedepunkt: 120 bis 250 °C);
- 0 bis etwa 20 Gew.-% Wasser zum Vorkondensieren;
- 0 bis etwa 5 Gew.-% Katalysator (Säure, wie konz. Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure oder Lauge, wie Natron- oder Kalilauge);
- 0 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% farbgebender Komponente, wie organischen oder anorganischen Buntpigmenten bzw. organischen Farbstoffen und
- 0 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% Additive, wie Eindicker, Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Entschäumer, Entlüfter, Antiabsetzmittel, Oberflächenspannungsmodifizierer, Gleit- und Verlaufsmittel,

Vernetzungsadditive, Primer etc.

[0051] Die Gesamtmenge aller Komponente der Sol-Gel-Lösung ergänzt sich selbstverständlich auf 100 Gew.-%.

[0052] Das Substrat in den obigen Verfahren, das mit einer oder mehreren Strukturen versehen wird, ist erfindungsgemäß nicht besonders beschränkt. Es kann jede Art Material verwendet werden, wie beispielsweise Kunststoff, Metall, Holz, Emaille, Glas, Keramik, insbesondere Glaskeramik, bevorzugt sind Glas- und Glaskeramiksubstrate. Bevorzugt Verwendung finden beispielsweise alkalihaltige Floatgläser, wie z.B. Borosilikatgläser (z.B. Borofloat 33, Borofloat 40, Duran von Schott AG, Mainz) genauso wie alkalifreie Gläser (z.B. AF 37, AF 45 von Schott AG, Mainz), Alumosilikatgläser (z.B. Iolax, Iilax von Schott AG, Mainz), Erdalkali-Gläser (z.B. B 270, BK 7 von Schott AG, Mainz), $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Floatglas, entfärbtes Floatglas mit einer Eisenkonzentration unterhalb 700 ppm, bevorzugt unterhalb 200 ppm, und in einer noch spezielleren Anwendung Kalk-Natron-Gläser, wobei insbesondere letztere bevorzugt sind. Weiterhin bevorzugt sind auch Display-Gläser, wie D263 von Schott-DESAG, Grünenplan. Prinzipiell sind sämtliche bekannten technischen und optischen Gläser verwendbar.

[0053] Typische Glaskeramiken, die als alkalihaltige Glaskeramiken Verwendung finden, sind z.B. Lithialumosilikate(LAS)-Glaskeramiken, wie CERAN®, ROBAX® oder ZERODUR® (alles Marken der Schott AG, Mainz), aber auch alkalifreie Glaskeramiken, wie Magnesiumalumosilikate (MAS) können eingesetzt werden.

[0054] Das Substrat ist nicht nur hinsichtlich des Materials, sondern auch hinsichtlich der Form im Rahmen der Erfindung nicht besonders begrenzt, so dass beispielsweise flache, runde, abgerundete große und kleine Gegenstände eingesetzt werden können. Bevorzugt sind Gegenstände aus oder mit Glas und/oder Glaskeramik jeglicher Form, wie Glasröhren, Glaslinsen, Ampullen, Karpullen, Flaschen, Kannen. Scheiben, Platten oder beliebige geformte Teile.

[0055] Selbstverständlich kann auch ein beliebig oberflächenbehandeltes sowie ein bereits mit einer Schicht versehenes Substrat, wie beispielsweise ein oberflächenbehandeltes oder bereits beschichtetes Glas, verwendet werden. Das Substrat ist dabei zumindest auf einem Teil seiner Oberfläche mit einer Makrostruktur gemäß der vorliegenden Erfindung versehen. Selbstverständlich kann auch die gesamte Oberfläche strukturiert sein oder die Struktur kann auf mehreren Teilen einer oder mehrerer Oberflächen vorhanden sein. Die Struktur kann zum Beispiel ein- oder beidseitig, entsprechend der Form eines Substrats auch mehrseitig aufgebracht werden.

[0056] Als lediglich beispielhafte Substrate seien die Folgenden angeführt: Fliesen, Emailleteile, Scheiben, insbesondere Sichtscheiben, Platten, Tafeln, Verglasungen jeder Art, Duschabtrennungen, Abdeckungen, Arbeits- und Kochflächen, als Bestandteil von Kühl- oder Gefriermöbeln, Ess- oder Trinkutensilien, Behältern, Brandschutzscheiben, Kaminsichtscheiben, Backfensichtscheiben als Glasabdeckung für Solar-Energie-Anlagen, medizinisches Glas, insbesondere einem Medikamentenfläschchen, Sichtscheiben oder Abdeckungen für Displays, einem Bestandteil von Hi-Fi- oder Rechen- oder Telekommunikationsgeräten und dergleichen.

[0057] Es versteht sich von selbst, dass neben Einzelschichten auch Mehrschichtsysteme zur Erzeugung einer gewünschten Makrostruktur eingesetzt werden können.

[0058] Gegenstand der Erfindung sind auch die erfindungsgemäß hergestellten teil- oder vollflächigen makrostrukturierten Schichten. Diese können beispielsweise in Form von Funktionsschichten Verwendung finden, d.h. die teil- oder vollflächige strukturierte Schicht weist eine oder mehrere spezielle Funktionen oder Eigenschaften auf. Beispiele für erfindungsgemäß strukturierte Funktionsschichten sind Anti-Reflex-Schichten, Farbschichten, Dekorationsschichten, photokatalytische Schichten, antimikrobielle Schichten, Anti-Virus-Schichten, Anti-Schimmel-Schichten, Anti-fungizid-Schichten, Anti-Algen-Schichten, Anti-Fogging-Schichten, Reinigungsschichten, Geruchsneutralisierungsschichten, Anti-Fingerprint-Schichten, Luftreinigungsschichten oder Kombinationen hiervon.

[0059] Die Verwendung der erfindungsgemäßen Substrate, umfassend eine voll- oder teilflächige makrostrukturierte Schicht ist sehr vielfältig. Beispielhaft seien genannt:

- Fliesen, wie Keramik-, Emaille- oder Glasfliesen;
- Emailleteile, insbesondere bei Backofenmuffeln;
- Platten, wie Arbeitsplatten, zum Beispiel aus Glas oder Keramik, im Haushalt oder Labor;
- Verglasungen aller Art, insbesondere von Fenstern, beispielsweise Isolierglastüren für Schränke;
- Bilderrahmen;
- Architekturglas;
- Abdeckungen, beispielsweise für Displays;
- Beckenauskleidungen, wie Schwimmbadverkleidungen, Fischzuchtbecken;
- Spiegel, beispielsweise rückstrahlende Verkehrsspiegel;
- Wände, insbesondere Außenwände, beispielsweise von Zügen;
- Duschabtrennungen, beispielsweise aus Glas oder Kunststoff;
- Scheiben, wie Sichtscheiben, insbesondere Backfenscheiben, Kamin- und Mikrowellensichtscheiben;
- Schaufenster;
- Tafeln, wie Werbetafeln;
- Küchenutensilien, wie Schneidbrettchen, beispielsweise aus Glas, Keramik, Kunststoff oder Holz;
- Ablagen, beispielsweise aus Glas, Keramik, Kunststoff oder Metall;
- Kochflächen, beispielsweise Glaskeramikkochflächen;
- Behälter, wie Backschalen;
- Ess- oder Trinkutensilien, wie Trinkgläser, und
- Ausstattungen von Backöfen, Spülmaschinen oder Kühl- und Gefriermöbeln, beispielsweise Kühlschränkeinlegeböden, -fächer oder -schubladen.

[0060] Weitere Einsatzmöglichkeiten sind beispielsweise Glaskeramik-Platten für ein Haushaltsgerät, eine Glasabdeckung für Solar-Energie-Anlagen, als Sichtscheibe eines Geschirrspülers oder eines Kochgeschirrs, wie eines Dampfgarers, als Brandschutzscheibe oder medizinisches Glas, beispielsweise Medikamentenfläschchen, für Behältnisse oder Rohre, beispielsweise beschichtetes Behältnis oder Rohr für die Milchwirtschaft, als Sichtscheibe oder Abdeckung für Displays, Bestandteil von Hi-Fi-, Rechen- oder Telekommunikationsgeräten, für Ess- oder Trinkutensilien, Babyflaschen, Fenster, optische Linsen, Laborgläser, insbesondere Borosilikatgläser.

[0061] Im folgenden sind einige Anwendungsbeispiele für strukturierte Sol-Gel-Schichten bzw. für Substrate, die hiermit versehen sind, aufgeführt:

- Ein Beispiel sind kostengünstige Anti-Reflex-Schichten (low cost AR): Diese können beispielsweise aus einem kolloidalen SiO₂-So durch Tauchen gefertigt werden. Die Strukturierung der Schichten erfolgt vornehmlich in den Randbereichen der Substrate/Komponenten, um deren Einbau ins Gesamtsystem zu erleichtern oder gar zu er-

möglichen.

- Anti-Reflex-Schichtsysteme können hergestellt werden: Bekannte Glasentspiegelungen für den sichtbaren Spektralbereich sind zum Beispiel AMIRAN- oder MIROGARD-Entspiegelungen der Schott AG: Es sind Interferenzfilter aus beispielsweise drei Schichten, wobei zunächst eine Schicht mit einem mittleren Brechungsindex, darauf eine Schicht mit hohem Brechungsindex, zumeist TiO_2 , und darauf dann eine Schicht mit niedrigem Brechungsindex, meist SiO_2 , abgeschieden wird. Bevorzugt ist daher in der vorliegenden Erfindung ein 3- oder 5-Schichtaufbau aus niedrigbrechenden SiO_2 - und hochbrechenden TiO_2 -Schichten im Wechsel. Gefertigt wird vorzugsweise aus Si- und Ti-haltigen Solen durch Tauchen. Flachglas mit diesen Beschichtungen wird beispielsweise als Architekturglas oder als Verglasung in Bilderrahmen eingesetzt. Die Strukturierung des Schichtsystems dient vorzugsweise dekorativen Zwecken, wie z. B. dem Aufbringen eines Logos. Der gewünschte optische Effekt kann durch Strukturierung einer oder mehrerer Schichten des Systems, vorzugsweise der letzten Schicht des Systems oder durch Aufbringen einer zusätzlichen Schicht in strukturierter Form erfolgen.
- Ein weiteres Anwendungsbeispiel stellt eine farbige Unterseitenbeschichtung auf einer transparenten Glaskeramik dar: Es wird vorzugsweise ausgehend von einer pigmentgefüllten Sol-Gel-Farbe gefertigt. Die Farbe ist prinzipiell mit unterschiedlichen Viskositäten einstellbar, so dass neben den bereits beschriebenen Verfahren zum Auftrag von niederviskosen Sol-Gel-Lösungen, wie insbesondere Sprühen und Gießen, in geeigneten Fällen auch die Siebdrucktechnik zum Einsatz kommen kann. Unterseitenbeschichtete Glaskeramiken finden beispielsweise als Kochflächen Verwendung. Die Strukturierung der Schichten dient in diesem Fall der Displayfähigkeit sowie dekorativen Zwecken.
- Es können auch gefärbte, transparente Beschichtungen hergestellt werden: Hierzu wird vorzugsweise basierend auf einem Si-haltigen Sol, in dem organische Farbstoffe gelöst sind, gefertigt. Transparent gefärbte Beschichtungen dienen vor allem dekorativen Zwecken. Gleiches gilt für deren Strukturierung.
- Weiterhin sind auch photokatalytische Beschichtungen möglich: Beispiele sind TiO_2 -Schichten (Anatas), gefertigt aus einem kolloidalen TiO_2 -Sol durch Tauchen oder Schleudern. Die Schichten besitzen selbstreinigende Eigenschaften und haben aus diesem Grund einen sehr weiten Anwendungsbereich: Anti-Bakteriell, Anti-Virus, Anti-Schimmel, Anti-fungizid-, Anti-Algae, Anti-Fogging, Anti-Fingerprint-Schicht, Geruchsneutralisierung, Luftreinigung etc. Mit photokatalytischen Schichten versehen werden in diesem Zusammenhang beispielsweise Bodenfliesen, Fischzuchtbecken, rückstrahlende Verkehrsspiegel, Außenwände von Zügen, Architekturglas etc. Die Strukturierung der Schichten dient in diesen Zusammenhängen vornehmlich der Erleichterung der Einbaubarkeit der beschichteten Komponenten ins Gesamtsystem bzw. sie ist gar eine notwendige Voraussetzung hierfür.
- Erfindungsgemäß können auch anti-mikrobielle Beschichtungen bereitgestellt werden: Diese werden vorzugsweise aus einem Ag-haltigen, kolloidalen Sol durch Tauchen hergestellt. Derartig beschichtete Komponenten können in Kühlschränken Verwendung finden. Die Strukturierung erfolgt hier vornehmlich an den Rändern und kann die Einbaubarkeit der Komponenten ins System erleichtern bzw. eine notwendige Bedingung hierfür sein. Zusätzlich kann so die Menge der sehr teuren Beschichtung auf die relevanten Bereiche begrenzt werden.
- Weitere Beispiele sind easy-to-clean Beschichtungen: Hierzu werden Oberflächen von Gläsern und Glaskeramiken, beispielsweise in einer Silanisierungsreaktion mit längeren, perfluorierten Kohlenstoffketten modifiziert. Die Oberfläche erhält dadurch einen hydrophoben Charakter und wird durch die Absenkung der Oberflächenenergie sehr leicht reinigbar. Komponenten mit easy-to-clean-Schichten kommen vor allem im "White goods"-Bereich und dort vornehmlich bei "warm"-Anwendungen (Dauerbelastung bis 300°C) zum Einsatz. Konkrete Beispiele sind: Backofenscheiben, Backschalen, Kochflächen etc. Die Strukturierung der Schichten hat hier beispielsweise den Zweck, die Einbaubarkeit (zum Beispiel Kleben) des Substrats/der Komponenten ins Gesamtsystem zu erleichtern bzw. überhaupt erst zu ermöglichen.

[0062] Die Vorteile der vorliegenden Erfindung sind vielfältig:

Die vorliegende Erfindung stellt ein Substrat sowie Verfahren zu dessen Herstellung bereit, wobei die Vorteile der Sol-Gel-Technologie genutzt werden können, d.h. es können naßchemisch, bei geringem Aufwand und geringen Kosten strukturiert beschichtete Substrate bereitgestellt werden. Die Substrate sind nicht besonders beschränkt, besonders bevorzugt sind Glas- und Glaskeramik.

[0063] Die Sol-Gel-Technologie kann in unerwarteter Weise zur Erzeugung nahezu beliebig strukturierter Substrate eingesetzt werden, wobei auch niederviskose Lösungen verwendet werden können. Dennoch werden scharfe und nicht verlaufene Strukturen erhalten. Zudem kann die Viskosität der Sol-Gel-Lösung in gewünschter Weise eingestellt werden,

so dass mit niederviskosen als auch hochviskosen Sol-Gel-Lösungen gearbeitet werden kann, wodurch für den jeweiligen Anwendungsfall die besten Ergebnisse erzielt werden.

[0064] Zum strukturierten Aufbringen der Sol-Gel-Lösung kann auf bekannte Applikations- und Druckverfahren zurückgegriffen werden, so dass keine speziellen Apparaturen konzipiert und entworfen werden müssen.

[0065] Das Sol-Gel-Verfahren erlaubt eine wirtschaftliche Strukturierung auch von großen Flächen, wobei unter anderem auch auf wässrige Systeme zurückgegriffen werden kann, so dass die aufgetragenen Strukturen keine giftigen Lösungsmittel freisetzen, völlig inert sind und auch in Innenräumen unbedenklich verwendet werden können.

[0066] Durch die 3 erfindungsgemäßen Verfahrensvarianten kann eine geeignete Variante ausgewählt werden, wodurch eine hohe Flexibilität möglich ist.

[0067] Der Vorteil von derartigen mit einem Sol-Gel-Verfahren erzeugten Strukturen ist ferner die häufig erhaltene gute mechanische thermische und photochemische Stabilität, die Herstellungsmöglichkeit bei Raumtemperatur und, wenn gewünscht, eine hohe spektrale Transparenz. Ein weiterer Vorteil derartiger Sol-Gel-Schichten besteht in den meisten Fällen auch darin, dass diese keine Nahrungsquelle für Mikroorganismen darstellen, da sie sowohl toxikologisch als auch biologisch völlig inert sind. Bei der zu erzeugenden anorganischen Sol-Gel-Struktur handelt es sich im ausgehärteten Zustand um eine Struktur, die frei von Verunreinigungen ist. Diese ist daher auch für Verwendungen mit Lebensmittelkontakt geeignet.

[0068] Mit den erfindungsgemäß eingesetzten Sol-Gel-Verfahren ist es möglich, dünne, glasartige, optional farbige, Funktionsschichten in großer Vielfalt und Struktur herzustellen. Es lassen sich auf bestimmte Anwendungen bezogene, maßgeschneiderte Strukturen erzeugen.

[0069] Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele dienen der Illustration der erfindungsgemäßen Verfahren. Sie sind lediglich als mögliche, exemplarisch dargestellte Vorgehensweisen zu verstehen, ohne die Erfindung auf deren Inhalt zu beschränken.

Ausführungsbeispiele:

Ausführungsbeispiel 1:

[0070] Kochfläche aus einer transparenten Glaskeramik mit einer displayfähigen, farbigen Unterseitenbeschichtung

[0071] Eine displayfähige Unterseitenbeschichtung weist an jenen Stellen des Kochfelds Aussparungen auf, an denen sich elektronische Anzeigefelder und Leuchtdioden befinden. Die elektronischen Anzeigeelemente sind dadurch auf der Kochfläche besser erkennbar. Die Strukturierung der Beschichtung wird realisiert, indem das Kochfeld an den gewünschten Stellen zunächst mit einem Abdecklack maskiert wird. In der Regel wird hierzu ein ausreichend viskoser und thixotroper Lack (z. B. Wepelan-Abdecklack SD 2154 E der Fa. Peters, Abziehlack SD 2962 P der Fa. Peters oder Abziehlack 80 2039 der Fa. Ferro) verwendet, der mittels Siebdrucktechnik appliziert wird. Je nach Art des verwendeten Lacks ist es besonders zweckmäßig, wenn dieser vor den weiteren Arbeitsschritten eingebrannt wird (bei Temperaturen von max. 200 °C).

[0072] Ein Beispiel für eine sprühhfähige, pigmentgefüllte Sol-Gel-Farbe (Farbton rose) wird nachfolgend angegeben :

Herstellung des Bindemittels:

44,3 g Tetraethoxysilan (TEOS)
25,7 g n-Propanol
19,5 g destilliertes Wasser
8,9 g Ethylenglykol
1,8 g konzentrierte Salzsäure (37%)

[0073] Alle Inhaltsstoffe werden zusammengegeben und das Gemisch 3 h gerührt.

Herstellung der Farbe:

100 g Bindemittel
35,7 g Iridin 103 Rutil Sterling Silver
3,6 g Bayferrox 180
7,1 g Aerosil 0X50

[0074] Pigmente und Füllstoffe werden mittels eines Rührers mit Dissolverseibe in das Bindemittel eingerührt. Zur Einstellung der Sprühhfähigkeit wird die Farbe mit weiteren 43,0 g n-Propanol als Lösungsmittel versetzt.

[0075] Im Anschluß wird die pigmentgefüllte Sol-Gel-Farbe vollflächig beispielsweise mittels des Sprüh- oder

Gießverfahrens auf das Substrat aufgebracht und ausreichend lange an der Luft getrocknet.

[0076] Je nach Art des eingesetzten Abdecklacks wird dieser mittels einer geeigneten Methode nun wieder entfernt. Dies ist beispielsweise durch Behandeln der Schicht mit einem organischen Lösungsmittel (z. B. Aceton) oder mechanisch durch Abziehen möglich. Die Displayfelder liegen nun frei. Schließlich wird die strukturierte Schicht bei geeigneten Bedingungen eingebrannt.

Referezzbeispiel 2:

Entspiegelte Mirogard Glasscheibe mit Logo

[0077] Um eine entspiegelte Mirogard-Glasscheibe mit einem Logo zu dekorieren, wird die Anti-Reflex-Wirkung des AR 3-Schichtsystems an jenen Stellen aufgehoben, an der das Logo erscheinen soll. Es entsteht ein sogenanntes "Kontrastdekor" (oder auch "Indirektes Dekor". Die Aufhebung der AR-Wirkung gelingt, wenn die letzte, d. h. die niedrigbrechende SiO₂-Schicht an den gewünschten Stellen ausgespart ist. Dies wird durch Aufbringen des Si-haltigen Sols mit Hilfe der Digitaldrucktechnik im letzten Beschichtungsschritt realisiert. Die SiO₂-Schicht wird direkt in strukturierter Form appliziert, es erfolgt keine Vollflächenbeschichtung mehr.

Patentansprüche

1. Substrat, umfassend zumindest eine teil- oder vollflächige makrostrukturierte Schicht, erhältlich durch ein Verfahren:

- Aufbringen einer Sol-Gel-Lösung in strukturierter Form auf ein Substrat und
- Trocknen und/oder Einbrennen unter Erhalt einer Sol-Gel-Schicht,

wobei das Aufbringen der Sol-Gel-Lösung in bereits strukturierter Form auf das Substrat mit einem bekannten Druckverfahren durchgeführt wird,

und das Druckverfahren bei einer niedrigviskosen Sol-Gel-Lösung ausgewählt wird aus Tampon- oder Tiefdruck oder das Aufbringen der Sol-Gel-Lösung in strukturierter Form auf das Substrat mit einer hochviskosen, ausreichend thixotropen Sol-Gel-Lösung mit einem Druckverfahren, ausgewählt aus Siebdruck, Tampon- Offset- oder Hochdruck durchgeführt wird,

wobei "niedrigviskos" eine Viskosität im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10⁴ mPa s und "hochviskos", ausreichend thixotrop" eine Viskosität - bei Abwesenheit von Scherkräften - aber einer Grenze von etwa 10³ mPa s bedeutet.

2. Substrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel in der Sol-Gel-Lösung ausgewählt wird aus Wasser, Alkohol sowie allen bekannten, insbesondere gängigen, vorzugsweise halogenfreien, niedrig- (Siedepunkt: bis 120 °C) und hochsiedenden Lösungsmitteln (Siedepunkt 120 bis 250 °C) und Mischungen hiervon.

3. Substrat nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sol-Gel-Schicht weitere Bestandteile enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anorganischen und/oder organischen Farbstoffen, Pigmenten und Additiven, wie Eindickern, Dispergiermitteln, Verarbeitungshilfsmitteln, Entschäumern, Entlüftern, Antiabsetzmitteln, Oberflächenspannungsmodifizierern, Gleit- und Verlaufsmitteln, Vernetzungsadditiven, Primern und dergleichen.

4. Substrat nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ausgewählt ist aus Kunststoff, Metall, insbesondere Edelstahl, Holz, Emaille, Glas und keramischem Material, insbesondere Glaskeramik, bevorzugt Glas und Glaskeramik,

5. Substrat nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat transparent ist.

6. Substrat nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sol-Gel-Lösung mindestens ein Titan-, Zirkon-, Silizium-, Aluminium-, Zinn-, Bor- oder Phosphoroxid oder Mischungen hiervon, bevorzugt Siliziumoxid enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines Substrats, umfassend eine voll- oder teilflächige makrostrukturierte Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit den nachfolgenden Schritten:

EP 1 909 971 B1

- Aufbringen einer Sol-Gel-Lösung in bereits strukturierter Form auf ein Substrat und
- Trocknen und/oder Einbrennen unter Erhalt einer Sol-Gel-Schicht,

wobei das Aufbringen der Sol-Gel-Lösung in bereits strukturierter Form auf das Substrat mit einem bekannten Druckverfahren durchgeführt wird,

und das Druckverfahren bei einer niedrigviskosen Sol-Gel-Lösung ausgewählt wird aus Tampon- oder Tiefdruck oder das Aufbringen der Sol-Gel-Lösung in strukturierter Form auf das Substrat mit einer hochviskosen, ausreichend thixotropen Sol-Gel-Lösung mit einem Druckverfahren, ausgewählt aus Siebdruck, Tampon- Offset- oder Hochdruck durchgeführt wird,

wobei "niedrigviskos" eine Viskosität im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 10⁴ mPa s und "hochviskos", "ausreichend thixotrop" eine Viskosität - bei Abwesenheit von Scherkräften - über einer Grenze von etwa 10³ mPa s bedeutet.

8. Verfahren zur Herstellung eines Substrats nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verfahrensschritt des optionalen Einbrennens wegfällt, wenn die Qualität der so gebildeten Schicht ausreichend ist.

9. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur zum Trocknen der Sol-Gel-Lösung im Bereich von Raumtemperatur (25 °C) bis 300 °C bevorzugt von Raumtemperatur (25 °C) bis 100 °C, eingestellt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Temperatur zum Einbrennen der Sol-Gel-Lösung im Bereich von 200 °C bis 800 °C, bevorzugt von 260 °C bis 600 °C, eingestellt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lösungsmittel der Sol-Gel-Lösung ausgewählt wird aus Wasser, Alkohol sowie alle dem Fachmann bekannten, vorzugsweise halogenfreien, niedrig- (Siedepunkt: bis 120 °C) und hochsiedenden Lösungsmittel (Siedepunkt: 120 bis 250 °C) und Mischungen hiervon.

12. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Sol-Gel-Lösung weitere Bestandteile eingesetzt werden, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen und/oder anorganischen Farbstoffen, Pigmenten und Additiven wie Eindickern, Dispergiern, Verarbeitungshilfsmitteln, Entschäumern, Entlüftern, Antiabsetzmitteln, Oberflächenspannungsmodifizierern, Gleit- und Verlaufsmitteln, Vernetzungsadditiven, Primern und dergleichen.

13. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ausgewählt wird aus Kunststoff, Metall, insbesondere Edelstahl, Holz, Emaille, Glas und keramischem Material, insbesondere Glaskeramik, bevorzugt Glas oder Glaskeramik.

14. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein transparentes Substrat ausgewählt wird.

15. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat einseitig oder beidseitig strukturiert wird.

16. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Sol-Gel-Lösung hergestellt wird mit einem oder mehreren anorganischen Metalloxide, ausgewählt aus Titan-, Zirkon-, Silizium-, Aluminium-, Zinn-, Bor- oder Phosphoroxid oder Mischungen hiervon.

17. Verfahren nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Sol-Gel-Lösung eingesetzt wird, die umfasst oder besteht aus:

etwa 1 bis etwa 80 Gew.-% Metalloxyd, Metalloxydprecursor oder Metall(en)

etwa 20 bis etwa 99 Gew.-% Lösungsmittel

0 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% farbgebende Komponente(n) und

0 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% Additiv(e),

wobei sich sämtliche vorliegende Komponenten auf 100 Gew.-% ergänzen.

18. Teil- oder vollflächige makrostrukturierte Schicht auf einem Substrat, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 17.

19. Teil- oder vollflächige makrostrukturierte Schicht nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die makrostrukturierte Schicht in den Innenbereichen des Substrats vorliegt und in den Randbereichen ausgespart bleibt oder umgekehrt.

20. Verwendung einer teil- oder vollflächigen makrostrukturierten Schicht auf einem Substrat nach Anspruch 18 oder 19. In Form einer Funktionsschicht, ausgewählt aus einer Anti-Reflex-Schicht, Farbschicht, Dekorationsschicht, photokatalytischen Schicht, entimikrobiellen Schicht, Anti-Virus-Schicht, Anti-Schimmel-Schicht, fungizid-Schicht, Anti-Algen-Schicht, Anti-Fogging-Schicht, Anti-Figarpine-Schicht, Reinigungsschicht, Geruchneutralisierungsschicht, Luftreinigungsschicht oder Kombinationen hiervon.

21. Verwendung einer teil- oder vollflächigen makrostrukturierten Schicht nach Anspruch 20, wobei die Strukturierung der Schicht den Zweck hat, die Einbaubarkeit des beschichteten Substrats in ein Gesamtsystem zu erleichtern oder überhaupt erst zu ermöglichen.

22. Verwendung eines Substrats, umfassend zumindest eine teil- oder vollflächig makrostrukturierte Schicht, nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6, als Kochfläche, Architekturglas, Verglasung, insbesondere von Fenstern, in Bilderrahmen, Fliesen, Beckenauskleidungen, Spiegel, Wänden, Tafeln, Sichtschelben, Backschalen, Scheiben, Ausstattungen von Backöfen, Spülmaschinen oder Kühl- und Gefriermöbeln, Ablagen, Abdeckungen, Platten, Behältern, Ess- und Trinkutensilien, Küchenutensilien, insbesondere Glas- und Glaskeramikgegenständen.

Claims

1. A substrate, comprising at least one entire-surface or partial-surface macrostructured layer, obtainable by a method:

- application of a sol-gel solution in a structured form onto a substrate, and
- drying and/or baking by obtaining a sol-gel layer,

with the application of the sol-gel solution being performed in an already structured form onto the substrate with a known printing method,

and the printing method being chosen with a low-viscous sol-gel solution from tampon or gravure printing, or the application of the sol-gel solution being performed in structured form onto the substrate with a highly viscous, sufficiently thixotropic sol-gel solution with a printing method chosen from silk screen printing, tampon-offset or letterpress printing,

with "low viscous" meaning a viscosity in the range of approximately 0.1 to approx. 10^4 mPa s and "highly viscous", "sufficiently thixotropic" meaning a viscosity, in the absence of shearing forces, over a limit of approximately 10^3 mPa s.

2. A substrate according to claim 1, **characterized in that** the solvent in the sol-gel solution is chosen from water, alcohol as well as known, especially common, preferably halogen-free, low-boiling (boiling point: up to 120°C) and high-boiling solvents (boiling point: 120 to 250°C) and mixtures thereof.

3. A substrate according to at least one of the preceding claims 1 to 2, **characterized in that** the sol-gel layer comprises further components, chosen from the group consisting of inorganic and/or organic dyestuffs, pigments and additives such as thickeners, dispersing agents, processing aids, antifoaming agents, de-aerators, antisetling agents, surface-tension modifiers, slip additives and flow-control agents, cross-linking additives, primers and the like.

4. A substrate according to at least one of the preceding claims 1 to 3, **characterized in that** the substrate is chosen from plastic, metal, especially special steel, wood, enamel, glass and ceramic material, especially glass ceramics, preferably glass and glass ceramics.

5. A substrate according to at least one of the preceding claims 1 to 4, **characterized in that** the substrate is transparent.

6. A substrate according to at least one of the preceding claims 1 to 5, **characterized in that** the sol-gel solution contains at least one titanium oxide, zirconium oxide, silicon oxide, aluminum oxide, tin oxide, boron oxide or phos-

phorus oxide, or mixtures thereof, preferably silicon oxide.

7. A method for producing a substrate, comprising an entire-surface or partial-surface macrostructured layer according to one of the claims 1 to 6, comprising the following steps:

- application of a sol-gel solution in an already structured form onto a substrate;
- drying and/or baking by obtaining a sol-gel layer,

with the application of the sol-gel solution being performed in an already structured form onto the substrate with a known printing method,

and the printing method being chosen with a low-viscous sol-gel solution from tampon or gravure printing, or the application of the sol-gel solution being performed in structured form onto the substrate with a highly viscous, sufficiently thixotropic sol-gel solution with a printing method chosen from silk screen printing, tampon-offset or letterpress printing,

with "low viscous" meaning a viscosity in the range of approximately 0.1 to approx. 10^4 mPa s and "highly viscous", "sufficiently thixotropic" meaning a viscosity, in the absence of shearing forces, over a limit of approximately 10^3 mPa s.

8. A method for producing a substrate according to claim 7, **characterized in that** the method step of optional baking is omitted when the quality of the layer thus formed is sufficient.

9. A method according to at least one of the preceding claims 7 or 8, **characterized in that** the temperature for drying the sol-gel solution is set in the range of room temperature (25°C) to 300°C, preferably of room temperature (25°C) to 100°C.

10. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 9, **characterized in that** the temperature for baking the sol-gel solution is set in the range of 200°C to 800°C, preferably 250° to 600°C.

11. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 10, **characterized in that** the solvent of the sol-gel solution is chosen from water, alcohol as well as preferably halogen-free, low-boiling (boiling point: up to 120°C) and high-boiling solvents (boiling point: 120 to 250°C) and mixtures thereof, as known to the person skilled in the art.

12. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 11, **characterized in that** further components are used in the sol-gel solution, chosen from the group consisting of organic and/or inorganic dyestuffs, pigments and additives such as thickeners, dispersing agents, processing aids, antifoaming agents, de-aerators, antisetling agents, surface-tension modifiers, slip additives and flow-control agents, cross-linking additives, primers and the like.

13. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 12, **characterized in that** the substrate is chosen from plastic, metal, especially special steel, wood, enamel, glass and ceramic material, especially glass ceramics, preferably glass and glass ceramics.

14. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 13, **characterized in that** a transparent substrate is chosen.

15. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 14, **characterized in that** the substrate is structured on one side or both sides.

16. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 15, **characterized in that** the sol-gel solution is produced with one or several inorganic metal oxides, chosen from titanium oxide, zirconium oxide, silicon oxide, aluminum oxide, tin oxide, boron oxide or phosphorus oxide, or mixtures thereof.

17. A method according to at least one of the preceding claims 7 to 16, **characterized in that** a sol-gel solution is used which comprises the following or consists of:

- approx. 1 to approx. 80 percent by weight of metal oxide, metal oxide precursor or metal(s);
- approx. 20 to approx. 99 percent by weight of solvent; 0 percent by weight to approx. 50 percent by weight of coloring component(s), and
- 0 percent by weight to approx. 10 percent by weight of additive(s),

with all components present adding up to 100 percent by weight.

18. Entire-surface or partial-surface macrostructured layer on a substrate, obtainable according to a method according to one of the preceding claim 7 to 17.

19. Entire-surface or partial-surface macrostructured layer according to claim 18, **characterized in that** the macrostructured layer is present in the inside regions of the substrate and is omitted in the boundary regions, or vice-versa.

20. The use of a partial-surface or entire-surface macrostructured layer on a substrate according to claim 18 or 19 in the form of a functional layer, chosen from an anti-reflex layer, color layer, decorative layer, photocatalytic layer, antimicrobial layer, anti-virus layer, anti-mold layer, fungicide layer, anti-algae layer, anti-fogging layer, anti-fingerprint layer, cleaning layer, odor-neutralization layer, air-cleaning layer, or combinations thereof.

21. The use of a partial-surface or entire-surface macrostructured layer according to claim 20, with the structuring of the layer having the purpose to facilitate the installation capability of the coated substrate into an overall system or to enable the same at all.

22. The use of a substrate, comprising at least a partial-surface or entire-surface macrostructured layer, according to one of the preceding claims 1 to 6, as a cooking surface, architectural glass, glazing, especially of windows, in picture frames, tiles, pool linings, mirrors, walls, panels, inspection glasses, baking trays, panes, equipment of baking ovens, dishwashers or refrigerator and freezer furniture, stowage places, covers, plates, containers, eating and drinking utensils, kitchen utensils, especially glass and glass ceramic objects.

Revendications

1. Substrat comprenant au moins une couche entièrement ou partiellement macrostructurée, obtenue par un procédé de :

- application d'une solution sol-gel sous une forme déjà structurée sur un substrat et
- séchage et/ou cuisson pour obtenir une couche de sol-gel,

dans lequel l'application de la solution sol-gel sur le substrat sous une forme déjà structurée est réalisée selon un procédé d'impression connu,

et le procédé d'impression est choisi, pour une solution sol-gel à basse viscosité, parmi l'impression au tampon ou l'héliogravure, ou

dans lequel l'application de la solution sol-gel sur le substrat sous une forme déjà structurée est réalisé, avec une solution sol-gel à viscosité élevée et suffisamment thixotrope, selon un procédé d'impression choisi parmi la sérigraphie, l'impression au tampon, l'impression offset et l'héliogravure,

« à basse viscosité » désignant une viscosité comprise entre environ 0,1 et environ 10^4 mPa.s et « à viscosité élevée » et « suffisamment thixotrope » désignant une viscosité supérieure à une limite d'environ 10^3 mPa.s, en l'absence de forces de cisaillement.

2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le solvant de la solution sol-gel est choisi parmi l'eau, l'alcool et tous les solvants connus, en particulier usuels, de préférence sans halogènes, à point d'ébullition bas (température d'ébullition : jusqu'à 120°C) et élevé (température d'ébullition : 120 à 250°C) et des mélanges de ceux-ci.

3. Substrat selon l'une au moins des revendications 1 à 2, **caractérisé en ce que** la couche de sol-gel contient d'autres composants choisis parmi le groupe comprenant les colorants inorganiques et/ou organiques, pigments et additifs tels que des épaississants, agents de dispersion, produits auxiliaires, agents anti-mousse, agents de désaération, agents suspenseurs, tensioactifs, lubrifiants et fluidifiants, additifs de mouillage, primaires et similaires.

4. Substrat selon l'une au moins des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le substrat est choisi parmi le plastique, le métal, en particulier l'acier inoxydable, le bois, l'émail, le verre et les matériaux céramiques, en particulier la vitrocéramique, de préférence le verre et la vitrocéramique.

5. Substrat selon l'une au moins des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le substrat est transparent.

6. Substrat selon l'une au moins des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la solution sol-gel contient au moins un oxyde de titane, de zirconium, de silicium, d'aluminium, d'étain, de bore ou de phosphore ou des mélanges de ceux-ci, de préférence de l'oxyde de silicium.

7. Procédé pour la fabrication d'un substrat comprenant au moins une couche entièrement ou partiellement macro structurée selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant les étapes suivantes :

- application d'une solution sol-gel sous une forme déjà structurée sur un substrat et
- séchage et/ou cuisson pour obtenir une couche de sol-gel,

dans lequel l'application de la solution sol-gel sur le substrat sous une forme déjà structurée est réalisée selon un procédé d'impression connu, et le procédé d'impression est choisi, pour une solution sol-gel à basse viscosité, parmi l'impression au tampon ou l'héliogravure, ou

l'application de la solution sol-gel sur le substrat sous une forme déjà structurée est réalisée, avec une solution sol-gel à viscosité élevée et suffisamment thixotrope, selon un procédé d'impression choisi parmi la sérigraphie, l'impression au tampon, l'impression offset et l'héliogravure, « à basse viscosité » désignant une viscosité comprise entre environ 0,1 et environ 10⁴ mPa.s et « à viscosité élevée » et « suffisamment thixotrope » désignant une viscosité supérieure à une limite d'environ 10³ mPa.s, en l'absence de forces de cisaillement.

8. Procédé de fabrication d'un substrat selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'étape de procédé de cuisson facultative est omise quand la qualité de la couche ainsi formée est suffisante.

9. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la température de séchage de la solution sol-gel est réglée entre approximativement la température ambiante (25°C) et 300°C, de préférence entre la température ambiante (25°C) et 100°C.

10. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce que** la température de cuisson de la solution sol-gel est réglée entre 200°C et 800°C, de préférence entre 250°C et 600°C.

11. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 10, **caractérisé en ce que** le solvant de la solution sol-gel est choisi parmi l'eau, l'alcool et tous les solvants connus de l'homme de l'art, de préférence sans halogènes, à point d'ébullition bas (température d'ébullition : jusqu'à 120°C) et élevé (température d'ébullition : 120 à 250°C) et des mélanges de ceux-ci.

12. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 11, **caractérisé en ce que** la couche de sol-gel contient d'autres composants choisis parmi le groupe comprenant les colorants inorganiques et/ou organiques, pigments et additifs tels que des épaississants, agents de dispersion, produits auxiliaires, agents anti-mousse, agents de désaération, agents suspenseurs, tensioactifs, lubrifiants et fluidifiants, additifs de mouillage, primaires et similaires.

13. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 12, **caractérisé en ce que** le substrat est choisi parmi le plastique, le métal, en particulier l'acier inoxydable, le bois, l'émail, le verre et les matériaux céramiques, en particulier la vitrocéramique, de préférence le verre et la vitrocéramique.

14. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 13, **caractérisé en ce que** le substrat choisi est transparent.

15. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 14, **caractérisé en ce que** le substrat est structuré sur une face ou sur les deux faces.

16. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 15, **caractérisé en ce que** la solution sol-gel est fabriquée avec un ou plusieurs oxydes métalliques inorganiques choisis parmi les oxydes de titane, de zirconium, de silicium, d'aluminium, d'étain, de bore ou de phosphore ou des mélanges de ceux-ci.

17. Procédé selon l'une au moins des revendications 7 à 16, **caractérisé en ce que** la solution sol-gel utilisée comprend ou se compose de :

environ 1 % à environ 80 % en poids d'oxyde métallique, de précurseur d'oxyde métallique ou d'un ou plusieurs

métaux

0 % à environ 50 % en poids d'un ou plusieurs composants colorants et

0 % à environ 10 % en poids d'un ou plusieurs additifs,

5 l'addition de tous les composants en présence donnant un total de 100 % en poids.

18. Couche partiellement ou entièrement macrostructurée sur un substrat, pouvant être obtenue par un procédé selon l'une des revendications 7 à 17.

10 19. Couche partiellement ou entièrement macrostructurée selon la revendication 18, **caractérisée en ce que** la couche macrostructurée est présente dans les zones intérieures du substrat et omise dans les parties de bord ou vice versa.

15 20. Utilisation d'une couche partiellement ou entièrement macrostructurée sur un substrat selon la revendication 18 ou 19 sous la forme d'une couche fonctionnelle, choisie parmi une couche antireflet, une couche de couleur, une couche décorative, une couche photocatalytique, une couche antimicrobienne, une couche antivirale, une couche anti-moisissures, une couche fongicide, une couche algicide, une couche antibuée, une couche anti-traces de doigts, une couche de nettoyage, une couche neutralisant les odeurs, une couche d'épuration de l'air ou des combinaisons de celles-ci.

20 21. Utilisation d'une couche partiellement ou entièrement macrostructurée selon la revendication 20, dans laquelle la structure de la couche a pour but de faciliter voire de rendre possible l'intégration du substrat revêtu dans un système d'ensemble.

25 22. Utilisation d'un substrat comprenant au moins une couche partiellement ou entièrement macrostructurée selon l'une des revendications 1 à 6 comme surface de cuisson, verre d'architecture, vitrage, en particulier pour des fenêtres, des tableaux, carrelages, habillages de bassin, miroirs, parois, panneaux, vitrines, moules à gâteaux, disques, équipements de fours de cuisson, de machines à laver ou de réfrigérateurs ou congélateurs, étagères, couvercles, plaques, récipients, vaisselle, ustensiles de cuisine, en particulier des objets en verre et en vitrocéramique.

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9738810 A1 [0006]
- WO 0217347 A1 [0007]
- EP 0329026 A1 [0008]
- US 5970873 A [0009] [0029]
- WO 9933760 A [0010]
- DE 10019822 A1 [0011] [0043]