



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 371**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

C23C 16/453 (2006.01)

C03C 17/245 (2006.01)

C03C 17/42 (2006.01)

F24C 15/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05803099 .0**

96 Fecha de presentación : **03.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1807372**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54

Título: **Artículo de vitrocerámica con barrera de difusión y procedimiento para fabricar un artículo de vitrocerámica con barrera de difusión.**

30

Prioridad: **03.11.2004 DE 10 2004 053 707**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73

Titular/es: **SCHOTT AG.**
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE

72

Inventor/es: **Henze, Inka;**
Bug, Michael;
Hahn, Gerhard;
Becker, Ottmar y
Luther, Veit

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 366 371 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículo de vitrocerámica con barrera de difusión y procedimiento para fabricar un artículo de vitrocerámica con barrera de difusión.

5 La invención se refiere en general a la fabricación de artículos de vitrocerámica y en particular la invención concierne a capas de barrera en tales artículos.

Muchos artículos de vitrocerámica, como, por ejemplo, superficies de cocción de vitrocerámica, presentan decoraciones. En una superficie de cocción pueden estar presentes, entre otras, decoraciones de forma circular que indican las limitaciones de los distintos campos de cocción. Se aplican también frecuentemente datos referentes al fabricante.

10 Por motivos de costes, las pinturas decorativas se cuecen generalmente sobre los sustratos de vidrio al mismo tiempo que se realizan procesos de recocido, como especialmente procesos de pretensado y/o ceramización. Sin embargo, en una serie de pinturas decorativas se pueden producir efectos superficiales virtualmente molestos, especialmente durante el proceso de ceramización pasando del sustrato de vidrio a la vitrocerámica. Son conocidos a este respecto especialmente los halos u orlas en el entorno de la decoración que van del azul a los colores del arco iris, así como las trazas de contacto visibles por efectos de interferencia durante la manipulación o el almacenamiento. Entre otras, pueden permanecer visibles huellas de ventosa o huellas del papel.

15 En el documento DE 39 36 654 C1 se describe un procedimiento que revela una cocción de decoraciones exentas de halos durante el proceso de ceramización de vitrocerámica LAS. En el procedimiento se aplica sobre el sustrato de vidrio de partida, antes de la decoración, una capa de óxido de silicio, preferiblemente con ayuda de un procedimiento de pulverización.

20 Sin embargo, se ha visto aquí que es desventajoso el hecho de que esta capa de SiO₂ tiene que aplicarse con un espesor relativamente grande, de aproximadamente 100 nm, para impedir eficazmente la producción de halos. El espesor grande es necesario para impedir la difusión de elementos decorativos, como, por ejemplo, boro, en el vidrio crudo. Otra desventaja es la tendencia a la formación de fisuras de capas de sol-gel en condiciones de alta temperatura y con grandes espesores de capa, la cual tiene su origen en una reticulación posterior y una contracción resultante de la capa.

25 Debido al espesor de la capa de SiO₂ se producen, además, durante el proceso de ceramización, unas deformaciones no deseadas del sustrato. La capa de SiO₂ relativamente rígida en el lado superior conduce a que, debido a la disminución de la viscosidad ligada a la ceramización y debido al proceso de contracción del sustrato también ligado a ésta, se deforme el sustrato en forma de domo.

30 El documento EP-A-0 550 819 describe un procedimiento en el que se aplica sobre el artículo de vitrocerámica una capa de SiO₂ después de la cochura de la pintura de vitrocerámica.

35 Asimismo, en el documento EP 1 148 036 A1 se describe un procedimiento para modificar una superficie de un sustrato compacto, en el que se trata la superficie con una llama oxidante y una llama silicatante. Este procedimiento, en el que en una ejecución se aplica sobre la superficie una tinta de imprenta, por ejemplo en forma de un procedimiento de serigrafía, de impresión plana o de impresión offset o bien de impresión en huecograbado, sirve para proporcionar superficies amorfas de sustratos compactos. En este caso, se generan superficies homogeneizadas con una alta densidad de grupos OH reactivos. En el procedimiento se reduce en un primer paso del mismo, por utilización de una llama oxidante, la humedad contenida en capas de gel no homogéneas que se presentan en superficies amorfas de sustratos compactos. En un segundo paso de tratamiento se aplica, utilizando una llama silicatante, una capa de silicato o una capa de óxido de silicio con rugosidad submicroscópica.

40 Se puede aplicar una tinta de imprenta sobre esta capa utilizando técnicas de impresión muy diferentes. En una realización del procedimiento se genera una llama silicatante y, a través de una pirolisis a la llama, se produce un revestimiento de SiO_x sobre la superficie del sustrato que se debe revestir.

45 Sin embargo, el documento EP 1 148 036 A1 describe la rugosidad de la capa como situada en el rango submicroscópico. Por tanto, una combinación de la generación de la capa por pirolisis a la llama con la clase de revestimiento según el documento DE 39 36 654 C1, que trabaja según el procedimiento sol-gel, no parece ser adecuada para resolver los problemas ligados con este documento.

50 Por consiguiente, la invención se basa en el problema de proporcionar sustratos de vitrocerámica mejorados con decoración. Este problema se resuelve ya de una manera muy sorprendentemente sencilla mediante un procedimiento y un sustrato de vitrocerámica según las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones subordinadas se indican perfeccionamientos y ejecuciones ventajosos de la invención.

Este problema se resuelve con el objeto de las reivindicaciones 1, 2, 21, 22, 27 y 28.

Por consiguiente, la invención reside en un procedimiento para fabricar un sustrato de vitrocerámica decorado, en el que se fabrica o proporciona un sustrato de vidrio, se deposita una capa portadora de óxido de silicio sobre el sustrato, se aplica una pintura decorativa sobre la capa portadora de óxido de silicio, se produce una decoración por cochura de la pintura decorativa y se ceramiza el sustrato de vidrio, depositándose pirolíticamente a la llama la capa portadora de óxido de silicio por barrido de al menos una zona de la superficie del sustrato con una llama e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama. Un sustrato de vitrocerámica obtenible según la invención está equipado de manera correspondiente con una decoración de pintura decorativa cocida, estando aplicada la decoración sobre una capa pirolítica a la llama, portadora de óxido de silicio, dispuesta sobre el sustrato.

Es posible también aplicar la decoración antes de la deposición de la capa portadora de óxido de silicio y depositar luego la capa portadora de óxido de silicio sobre el sustrato, con lo que la pintura decorativa y las zonas no decoradas de la superficie son cubiertas por la capa portadora de óxido de silicio. Por consiguiente, en un procedimiento para fabricar un sustrato decorado o un sustrato de vitrocerámica decorado según esta forma de realización de la invención se fabrica o proporciona un sustrato de vidrio, se aplica pintura decorativa sobre el sustrato, se deposita una capa portadora de óxido de silicio sobre la superficie provista de la decoración, se cuece la pintura decorativa y se ceramiza el sustrato de vidrio, depositándose pirolíticamente a la llama la capa portadora de óxido de silicio por barrido de al menos una zona de la superficie del sustrato con una llama e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama.

En ambos casos – deposición de la capa portadora de óxido de silicio antes o después de la aplicación de la pintura decorativa – un sustrato de vitrocerámica producidos según la invención está equipado con una decoración de pintura decorativa cocida, estando rodeada la decoración por zonas de la superficie del sustrato cubiertas por una capa pirolítica a la llama portadora de óxido de silicio. De esta manera, se evita eficazmente una formación de halos.

Mediante la invención descrita en el presente documento se puede evitar, entre otras cosas, una deformación de sustratos como la que se presenta en el procedimiento descrito en el documento DE 3936654 C1, ya que se ha comprobado de manera sorprendente que las capas de SiO₂ que se producen con el procedimiento de pirolisis a la llama según la invención pueden ser netamente más finas.

Se ha visto sorprendentemente que una deposición de una capa portadora de óxido de silicio con un espesor de capa de 1 a 100 nanómetros, en particular preferiblemente 4 a 40 nanómetros y de manera especialmente preferida también a lo sumo 20 nanómetros, es ya suficiente para reprimir, como barrera de difusión, que se produzca una difusión de componentes desde o hacia el sustrato. Con capas tan finas se reduce así ya eficazmente una formación de halos en la decoración. Con este pequeño espesor no se observa ya la deformación anteriormente descrita del sustrato durante el proceso de ceramización. Este sorprendente efecto puede atribuirse a la estructura muy densa y al mejorado efecto de barrera así provocado de tales capas pirolíticas a la llama portadoras de silicato. Debido al pequeño espesor, la capa es también visualmente inoperante o invisible, con lo que no es necesaria una adaptación del índice de refracción como la descrita en el documento DE 3936654 C1 mediante un dopado con TiO₂.

La deposición de la capa portadora de óxido de silicio puede efectuarse aquí tanto antes como después de la ceramización. Si se deposita la capa portadora de óxido de silicio después de la ceramización ya efectuada, se realiza entonces una cochura separada de la decoración sobre el sustrato de vitrocerámica.

Una forma de realización preferida del procedimiento concierne a la fabricación de objetos de vitrocerámica, en el que la cochura de la decoración se efectúa de manera ventajosa al mismo tiempo mediante una ceramización del sustrato. Por consiguiente, se aplica aquí la capa portadora de óxido de silicio antes de la ceramización. El producto intermedio obtenido de esta manera para fabricar un artículo de vitrocerámica, es decir, un sustrato de vidrio crudo con un revestimiento pirolítico a la llama, portadora de óxido de silicio, depositado sobre el mismo, muestra, además, la sorprendente propiedad de que la capa pirolítica a la llama, portadora de óxido de silicio, actúa como capa lubricante que puede evitar o mitigar la producción de arañazos y otros daños superficiales durante el tratamiento ulterior.

Por consiguiente, además de la acción de barrera, la capa puede tener también funciones adicionales. Mediante un revestimiento con capas portadoras de óxido de silicio se pueden lograr – como en el ejemplo precedente del sustrato de vidrio crudo o de vidrio de partida revestido por vía pirolítica a la llama – acciones de protección contra, por ejemplo, arañazos de los sustratos de vidrio y de vitrocerámica. Además, se pueden impedir o aminorar posibles problemas que puedan presentarse en el proceso de ceramización, como, por ejemplo, arañazos por contracción durante la ceramización y/o adherencia sobre un soporte de transporte. Sustratos adecuados son, entre otros, planchas de vidrio de flotación o vidrio laminado o de vitrocerámica fabricada con estos materiales. Para la fabricación de productos de vitrocerámica decorados según la invención se pueden emplear tales sustratos también como sustratos de partida o como vidrio crudo. Estos sustratos planos, tal como estos se obtienen, entre otros métodos, por flotación o laminación, pueden ser revestidos también pirolíticamente a la llama en ambos lados según un perfeccionamiento de la invención. El revestimiento de ambos lados por vía pirolítica a la llama puede efectuarse también como estrato de base para una decoración bilateral mediante aplicación bilateral de la pintura decorativa y cochura.

Si se emplea como sustrato un vidrio de flotación o un vidrio laminado o una vitrocerámica obtenida con éstos, la fabricación del sustrato de vidrio comprende la fabricación de una cinta de vidrio preferiblemente continua por flotación y/o laminación. Según una forma de realización de la invención, la deposición de la capa portadora de óxido de silicio puede tener ya lugar sobre la cinta de vidrio continua después de la laminación o la flotación. La fabricación del sustrato puede comprender también el corte de un tramo para separarlo de la cinta de vidrio fabricada en forma continua. En este caso, existe también la posibilidad de aplicar primero la capa portadora de óxido de silicio sobre el sustrato ya individualizado obtenido por corte de un tramo de la cinta de vidrio. Este perfeccionamiento de la invención es ventajoso, entre otras situaciones, cuando el corte del sustrato va seguido de otros pasos de procesamiento que puedan dañar nuevamente al revestimiento pirolítico a la llama. Éstos pueden ser, entre otros, pasos de conformación en caliente para obtener sustratos bombeados. El revestimiento después de la individualización permite también fabricar varias líneas de productos. Esto es ventajoso, por ejemplo, cuando se deben fabricar también productos a partir de la cinta de vidrio sin cochura de la decoración.

La aplicación de la pintura de decoración puede efectuarse con un procedimiento cualquiera con el que sea posible una aplicación estructurada para generar el dibujo decorativo. Una posibilidad es, por ejemplo, la impresión. Particularmente adecuada es la serigrafía, con la cual se pueden aplicar también, sin mayores dificultades, pinturas pastosas. Para aplicar la pintura decorativa pueden emplearse también la aplicación electrostática y/o electrofotográfica, la transferencia de una calcomanía, la proyección o la pulverización.

Como compuesto de silicio puede alimentarse a la llama para depositar la capa portadora de óxido de silicio al menos una de las sustancias consistentes en hexametildisiloxano (HMDSO), hexametildisilazano (HMDSN), tetraetoxisilano. Como gas combustible puede emplearse también preferiblemente un gas con al menos uno de los componentes hidrógeno, metano, propano, butano.

Para la calidad del revestimiento pirolítico a la llama ha demostrado ser especialmente favorable también generar una llama con una parte oxidante y una parte reductora y barrer el sustrato solamente con la parte oxidante para depositar la capa portadora de óxido de silicio. Se evita así ampliamente, entre otras cosas, una deposición de compuestos de silicio parcialmente hidrolizados o una impurificación con constituyentes del gas combustible.

El revestimiento pirolítico a la llama según la invención presenta todavía otras ventajas. La capa no solo está en condiciones de evitar una eficaz barrera de difusión contra una formación de halos en el entorno de la decoración, contra artefactos de contactos y también contra abombamientos no deseados de los sustratos durante procesos de recocido. La capa que contiene sustancialmente óxido de silicio presenta también – debido al proceso de hidrólisis – grupos hidroxilo que están presentes especialmente también en la superficie de la capa. Estos grupos OH producen una ligazón especialmente buena y, por tanto, una adherencia sensiblemente mejorada de capas aplicadas encima. Esto rige especialmente para la adherencia de la decoración. Sin embargo, se pueden aplicar también otras capas funcionales, cuya adherencia y durabilidad se mejoran sensiblemente, tal como, por ejemplo, capas eléctricamente conductoras, capas fácilmente limpiables o duras.

Asimismo, se pone de manifiesto que con la deposición pirolítica a la llama se genera una estructura superficial granulosa de la capa portadora de óxido de silicio con granos de óxido de silicio o granos portadores de óxido de silicio con un diámetro, considerado en planta, de hasta a lo sumo 80 nanómetros, preferiblemente hasta a lo sumo 60 nanómetros. Los granos están dispuestos aquí sobre la superficie de una densa capa pirolítica a la llama. En esta capa se entiende como espesor de capa el espesor de la capa densa sin los granos dispuestos sobre ella.

No se excluye que se encuentran también sobre la superficie granos individuales con diámetros aún mayores. Por ejemplo, se puede producir una aglomeración de varios granos, los cuales pueden aparecer entonces en el microscopio como un grano individual. En cualquier caso, en capas según la invención más del 90% de los granos individuales reconocibles con 20000 aumentos en el microscopio electrónico tramado presentan un diámetro de hasta a lo sumo 80 nanómetros, preferiblemente hasta a lo sumo 60 nanómetros. Se pueden obtener también de manera reconocible granos mayores con mayor diámetro a partir de tales granos aglomerados más pequeños. En general, los granos presentan predominantemente diámetros de hasta 40 nanómetros.

Tales capas portadoras de óxido de silicio sobre un sustrato de vitrocerámica hacen posible un revestimiento especialmente bien adherido con otras capas, ya que, debido a la estructura granulosa de la capa depositada según la invención, se puede conseguir una superficie muy grande. Además, se puede reducir la sensibilidad frente a arañazos. No obstante, a pesar de la superficie granulosa se produce, a consecuencia de la densa capa sobre la que están dispuestos los granos, un efecto de barrera suficiente para evitar una formación de halos que se presentaría en caso contrario durante la cochura de la decoración. Después de la ceramización, se puede producir entonces un alisamiento de la estructura superficial granulosa. Se pueden formar así estructuras onduladas a base de los granos.

Un perfeccionamiento de la invención prevé que una zona parcial de la capa portadora de óxido de silicio se recubra con un revestimiento hidrófobo. Esta capa puede comprender ventajosamente una capa de sol-gel con un componente hidrófobo. En particular, se piensa a este respecto en una capa de silicato que puede obtenerse por

revestimiento de sol-gel. Como componente hidrófobo es adecuado especialmente un fluoroalquilsilano.

Además de la capa decorativa, el sustrato puede revestirse también con una capa reflectante de infrarrojos. Es adecuada para esto especialmente una capa de óxido de estaño. En caso de que esté presente una capa de esta clase, la capa pirolítica a la llama, portadora de óxido de silicio, puede aplicarse también sobre la capa de óxido de estaño para actuar como promotor de adherencia de la decoración y/o de otro revestimiento, ya que es frecuente que la adherencia de una capa adicional sobre una capa de óxido de estaño solo sea deficiente. Frente a esto, se ha visto sorprendentemente que una capa pirolítica a la llama y portadora de óxido de silicio conforme a la invención se adhiere igualmente muy bien sobre óxido de estaño. Aparte de un empleo como capa reflectante de infrarrojos, el óxido de estaño puede utilizarse también como capa conductiva transparente. En particular, como tal capa es adecuado el óxido de estaño dopado con flúor.

Por consiguiente, la invención, con la cual pueden aplicarse decoraciones especialmente estables sin abombamientos, es extraordinariamente adecuada, por ejemplo, para la fabricación de artículos para aparatos domésticos a base de vitrocerámica, tales como superficies de cocción, lunas de hornos de asar, recipientes de asar, cocer o guisar, por ejemplo un wok vitrocerámico.

La invención es adecuada también como revestimiento de barrera frente a medios agresivos provenientes de gases combustibles y/u otros componentes de evaporación y/o contaminaciones del entorno de recocido, que pueden corroer, por ejemplo, el vidrio o la vitrocerámica. Por consiguiente, la invención – independientemente de si se aplica una decoración – es también excelentemente adecuada, entre otras cosas, para reflectores de vitrocerámica o como revestimiento de artículos de vitrocerámica que estén expuestos a productos de combustión agresivos, por ejemplo superficies de cocción de vitrocerámica calentadas por gas o lunas transparentes, entre otras lunas transparentes de chimeneas, quemadores u hornos. Así, la invención prevé también un procedimiento para fabricar un reflector de vitrocerámica en el que se proporciona y se ceramiza un casquete de vidrio para un reflector, depositándose pirolíticamente a la llama sobre el casquete, de manera análoga a las formas de realización anteriormente descritas de la invención, una capa portadora de óxido de silicio por barrido de al menos una zona de la superficie del casquete con una llama e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama. La capa portadora de óxido de silicio puede volverse a emplear ventajosamente también como estrato base para una decoración aplicada, tal como, por ejemplo, un logo de fabricante. Asimismo, la deposición de la capa portadora de óxido de silicio puede efectuarse tanto antes como después de la ceramización del casquete. Si se deposita la capa portadora de óxido de silicio después de la ceramización, esta capa puede aplicarse entonces también sobre otras capas previamente depositadas. A este respecto, se piensa especialmente también en el revestimiento de reflexión monocapa o multicapa del casquete.

Asimismo, se pueden evitar o al menos aminorar acciones dañinas a largo plazo por el llameado con gas o los productos de combustión en artículos de vitrocerámica, tales como encimeras de cocción de vitrocerámica o cristales vitrocerámicos de protección contra el fuego, por ejemplo lunas transparentes de chimeneas, quemadores u hornos, depositando para ello pirolíticamente a la llama sobre al menos un lado del sustrato del artículo o del sustrato de vidrio crudo una capa de barrera portadora de óxido de silicio por barrido con una llama e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama. Como sustrato de vidrio crudo se designa en el sentido de la invención el sustrato de vidrio antes de la ceramización. La capa pirolítica a la llama y portadora de óxido de silicio actúa aquí también como barrera de difusión que impide o al menos decelera la penetración de residuos de combustión en el sustrato ceramizado. Así, en lunas transparentes vitrocerámicas para quemadores, hornos o chimeneas se pone de manifiesto que estas lunas son fuertemente atacadas en el transcurso del tiempo por óxidos de azufre producidos. En tales artículos de vitrocerámica la deposición pirolítica a la llama de la capa portadora de óxido de silicio puede realizarse también antes o después de la ceramización. Estos artículos pueden equiparse también con una decoración, tal como se ha descrito anteriormente.

En lo que sigue se explica la invención con más detalle ayudándose de ejemplos de realización y haciendo referencia a los dibujos, en donde elementos iguales y similares están provistos de los mismos símbolos de referencia y las características de diferentes ejemplos de realización pueden combinarse unas con otras.

Muestran:

Las figuras 1A a 1C, pasos de un procedimiento para fabricar un sustrato de vitrocerámica decorado según una primera forma de realización de la invención,

La figura 2, un dispositivo para realizar una variante de los pasos de procedimiento mostrados con ayuda de las figuras 1A a 1C,

La figura 3, una forma de realización de un sustrato obtenible según la invención con un revestimiento reflectante de infrarrojos e hidrófobo o eléctricamente conductivo,

Las figuras 4 a 7, ejemplos de uso para un sustrato revestido según la invención,

Las figuras 8 y 9, fotografías de una capa pirolítica a la llama obtenidas con microscopio electrónico tramado y

La figura 10, una fotografía de un sustrato de vitrocerámica con una capa pirolítica a la llama, obtenida con microscopio electrónico tramado después de la ceramización.

5 Con ayuda de las figuras 1A a 1C se explican pasos de un procedimiento para fabricar un sustrato de vitrocerámica decorado según una primera forma de realización de la invención.

10 El procedimiento para fabricar un sustrato de vitrocerámica decorado se basa en fabricar o proporcionar un sustrato de vidrio, depositar pirolíticamente a la llama sobre el sustrato de vidrio una capa portadora de óxido de silicio por barrido de al menos una zona de la superficie del sustrato con una llama e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama, aplicar pintura decorativa sobre la capa portadora de óxido de silicio y cocer seguidamente la decoración.

La figura 1A muestra el paso de deposición de la capa portadora de óxido de silicio. En primer lugar, se proporciona un sustrato plano de forma de plancha. Como sustrato 1 se puede emplear para ello especialmente una plancha de vidrio de flotación, vidrio laminado o vitrocerámica fabricada a partir de estos, la cual se fabrica por corte de un tramo separándolo de una cinta de vidrio flotada y/o laminada continuamente fabricada.

15 Para depositar la capa 5 portadora de óxido de silicio se barre después con llamas 22 el lado 11 del sustrato 1 de forma de plancha, plano en este ejemplo, para lo cual se conduce el sustrato 1 por delante de una batería de quemadores 20 con quemadores 21 que generan las llamas 22. Por supuesto, es posible también mover la batería de quemadores 20 en lugar o además del movimiento del sustrato 1. Debido a la hidrólisis de un compuesto de silicio alimentado a la llama se deposita entonces sobre el sustrato la capa 5 portadora de óxido de silicio. Como
20 compuesto de silicio pueden alimentarse a la llama especialmente hexametildisiloxano (HMDSO), hexametildisilazano (HMDSN) y/o tetraetoxisilano. En el caso más sencillo se añade para ello el compuesto de silicio en forma gaseosa al gas combustible. Como gas combustible se utiliza preferiblemente un gas con uno o varios de los componentes hidrógeno, metano, propano, butano.

25 Los parámetros de revestimientos relevantes para el espesor de la capa 5, tal como, entre otros, la composición del gas combustible con un compuesto de silicio y la velocidad de la conducción del sustrato 1 por delante de las llamas 22, se ajustan de modo que la capa portadora de óxido de silicio presente un espesor de capa de 1 a 100 nanómetros, preferiblemente 4 a 40 nanómetros y de manera especialmente preferida a lo sumo 20 nanómetros.

30 Si se reviste como sustrato 1 un sustrato de vidrio crudo para fabricar un artículo de vitrocerámica, se fabrica entonces con el paso de procesamiento mostrado en la figura 1A un producto intermedio con una capa pirolítica a la llama y portadora de óxido de silicio que ha sido depositada sobre el sustrato de vidrio crudo y que, además de la protección de la capa 5, recibe por efecto de la capa pirolítica a la llama una cierta protección contra daños durante el tratamiento ulterior. Así, debido a la superficie más lisa y a la mayor dureza de la capa 5 se pueden evitar hasta cierto grado arañazos que pudieran producirse durante el tratamiento ulterior, por ejemplo durante el transporte sobre rodillos o la colocación y elevación del sustrato sobre bases de soporte.

35 La figura 1B muestra el sustrato después de la aplicación estructurada de una pintura decorativa cerámica 9 sobre la capa 5 portadora de óxido de silicio. El dibujo decorativo comprende en este ejemplo dibujos en forma de limitaciones circulares 91 de una encimera de cocción y un logo de fabricante 92. La aplicación de la pintura decorativa 9 con los dibujos 91, 92 puede efectuarse, por ejemplo, mediante serigrafía, aplicación electrostática, especialmente aplicación electrofotográfica, transferencia de una calcomanía, proyección o pulverización.

40 A continuación, se cuece la pintura decorativa cerámica. Este paso se muestra en la figura 1C. En esta forma de realización del procedimiento según la invención la cochura de la decoración se efectúa especialmente al mismo tiempo que una ceramización del sustrato de vidrio 1, obteniéndose una placa de vitrocerámica decorada.

45 Para la ceramización y la cochura simultánea de la decoración se introduce para ello en un horno de ceramización 30 el producto con la capa 5 y la pintura decorativa aplicada sobre ella. Durante la ceramización en el horno 30 se vuelve entonces tan blando el sustrato de vidrio 1 que unas pequeñas fuerzas actuantes sobre el sustrato 1 conducen ya a deformaciones no deseadas. Así, durante la ceramización a típicamente 900°C y más se pueden alcanzar viscosidades inferiores a $\eta = 10^{11}$ dPa·s. Durante la ceramización se produce, además, una contracción del sustrato. A diferencia de, por ejemplo, capas de sol-gel más gruesas, como las que se obtienen con el procedimiento conocido por el documento DE 3936654 C1, la capa 5 depositada por vía pirolítica a la llama no ocasiona entonces
50 tensiones térmicas relevantes, con lo que se evita una deformación. La capa silicática 5 con la alta densidad de grupos OH terminales proporciona entonces una adherencia mejorada de la decoración después de la cochura, por ejemplo después de la ceramización.

55 Durante la ceramización se coloca y se ceramiza usualmente el sustrato de vidrio crudo sobre una base de soporte, típicamente un soporte de cerámica. El sustrato de vidrio crudo se vuelve muy blando y se contrae durante la ceramización. Debido a la baja viscosidad durante la ceramización se puede producir un pegado del vidrio a la base

- de soporte, desprendiéndose nuevamente el vidrio durante la contracción, por lo que se pueden producir daños superficiales antiestéticos, tales como arañazos y agujeros en la superficie. Sin embargo, si se aplica según la invención una capa 5 portadora de óxido de silicio antes de la ceramización, sobre el lado apoyado durante la ceramización, se pueden evitar entonces un pegado sobre la base de soporte y los daños ligados a esto. Además, la
- 5 capa 5 puede proteger también en cierta medida contra otros daños que puedan presentarse debido a la fabricación, la comercialización y el uso de productos con tales objetos de vidrio o de vitrocerámica. Por ejemplo, a diferencia de lo representado en la figura 1C, puede aplicarse para ello también en ambos lados una capa pirolítica a la llama y portadora de óxido de silicio.
- Si una capa 5 – independientemente de si se aplica una decoración o no – está aplicada sobre uno o ambos lados del sustrato 1, este sustrato 1 puede emplearse también de manera especialmente ventajosa como encimera de cocción de vitrocerámica para calentamiento con gas como luna transparente de vitrocerámica, por ejemplo como luna transparente de chimenea, horno o quemador de gas. La capa 5 actúa entonces como revestimiento de barrera contra la penetración de residuos de combustión. Entre otras acciones, el óxido de azufre, como producto de combustión típico, despliega una acción corrosiva sobre la vitrocerámica.
- 10 La figura 2 muestra un dispositivo 40 para la realización de una variante de los pasos de procedimientos explicados con ayuda de las figuras 1A a 1C. En el procedimiento realizable con el dispositivo 40 se fabrica primero una cinta de vidrio continua 10. A este fin, en un grupo de fusión 50 se genera una masa fundida de vidrio 52 que sale por una salida 53 y se conforma con rodillos 54 como una cinta de vidrio plana 10 con lados opuestos 11, 12. Como alternativa, la fabricación de la cinta de vidrio continua 11 puede efectuarse también por flotación de una masa fundida de vidrio sobre un baño de estaño.
- 15 Como se ha explicado con ayuda de la figura 1A, se deposita la capa 5 portadora de óxido de silicio por hidrólisis de un compuesto de silicio en una o varias llamas 22 generadas por quemadores 21. Sin embargo, a diferencia de la forma de realización de la invención explicada con ayuda de las figuras 1A a 1C, se deposita así la capa 5 después de la laminación sobre el lado 11 de la cinta de vidrio continua 10.
- 20 La llama 21 presenta una parte reductora interior 23 y una parte oxidante exterior 24. Al igual que en el revestimiento pirolítico a la llama mostrado con la figura 1A, la llama 22 y/o la distancia de la superficie del sustrato al quemador 21 se ajustan de modo que solamente la parte oxidante de la llama 22 barra el sustrato – por consiguiente, aquí la cinta de vidrio 10 –.
- Para fabricar sustratos individualizados 1 se cortan a continuación tramos por medio de un dispositivo de corte 58. El corte puede efectuarse, por ejemplo, por rayado de la cinta de vidrio 10 y cascado. A continuación, se imprime la pintura decorativa 9 sobre la cinta de vidrio 10 por medio de un equipo de impresión 56. El equipo de impresión 56 puede ser, por ejemplo, un equipo de impresión serigráfica. Asimismo, se puede efectuar también una aplicación por medio de aplicación electrostática, especialmente también electrofotográfica, por transferencia de una calcomanía, proyección o pulverización. Los sustratos individualizados 1 con la capa 5 depositada por vía pirolítica a la llama y la
- 30 pintura decorativa impresa 9 se ceramizan después en un horno de ceramización 30, cociéndose al mismo tiempo la decoración.
- Según otra forma de realización de la invención, la pintura decorativa se aplica antes de la deposición de la capa portadora de óxido de silicio, de modo que esta capa portadora de óxido de silicio cubre tanto la pintura decorativa como la superficie restante del sustrato. Para poner en práctica esta forma de realización del procedimiento según la invención se puede permutar, por ejemplo, la disposición del equipo de impresión 56 y los quemadores 21 en el dispositivo representado en la figura 2.
- 40 La figura 3 muestra una forma de realización de un sustrato obtenible según la invención con capas funcionales adicionales. En esta forma de realización de la invención se reviste el sustrato en un lado con una capa 7 de óxido de estaño reflectante de infrarrojos y/o conductiva. A continuación, se deposita pirolíticamente a la llama sobre los
- 45 lados 11, 12 del sustrato plano 1, es decir, en ambos lados, una capa 5 portadora de óxido de silicio según la invención. La capa 5 sirve en el lado 11 como barrera de difusión para evitar una formación de halos de la decoración 8 obtenida sobre este lado mediante una aplicación estructurada de pintura decorativa y cochura de la pintura.
- La capa 5 sirve en el lado 12 del sustrato 1 como promotor de adherencia para una capa hidrófoba 13 seguidamente aplicada. Debido a los grupos OH terminales – que miran hacia fuera – de una capa 5 portadora de óxido de silicio obtenida según la invención por pirólisis a la llama se establece una muy buena adherencia de la capa a la capa 7 de óxido de estaño y también de la capa hidrófoba 13 a la capa 5.
- 50 La producción de la capa hidrófoba 13 se efectúa preferiblemente por aplicación de un sol-gel portador de silicato al que se ha añadido un componente hidrófobo. Como componente hidrófobo es adecuado especialmente fluoroalquilsilano, de modo que en este caso la capa 13 es una capa de silicato portadora de fluoroalquilsilano.
- 55 Un sustrato revestido y decorado como el mostrado en la figura 3 es adecuado, por ejemplo, como luna de horno de

cocción. Si se dispone la luna de horno de cocción de modo que el lado 12 con la capa hidrófoba 13 y la capa 7 de óxido de estaño reflectante de infrarrojos limite el recinto interior del horno de cocción, la capa 7 de óxido de estaño reduce entonces el calentamiento de la luna. Además, debido al revestimiento hidrófobo se puede limpiar fácilmente la luna, ya que el fluoroalquilsilano hidrófobo impide la adherencia de suciedad.

5 La figura 4 muestra un ejemplo para vajilla de cocinar o de comer con un sustrato decorado obtenible según la invención. El ejemplo de realización de la invención representado en la figura 4 muestra un recipiente de cocinar, en especial un wok 60 con una parte inferior 62, unas asas 63 fijadas a la parte inferior 62 y una tapa 61. Según la invención, la parte inferior 62 está provista de una capa 5 portadora de óxido de silicio aplicada por vía de pirólisis a la llama. Sobre la capa 5 se ha producido, como en los ejemplos anteriores, una decoración 8 mediante aplicación de pintura decorativa y cocción de la decoración. Se ofrece aquí nuevamente el recurso de realizar la cocción de la pintura decorativa mediante el recocido de la parte inferior 62 para la ceramización.

Por supuesto, la tapa 61 puede estar fabricada también de vitrocerámica y presentar una decoración aplicada según la invención.

15 Las figuras 5 y 6 muestran dos variantes de otros ejemplos de aplicación de la invención. En ambas figuras se han representado unos reflectores 65 de vitrocerámica como los que se utilizan especialmente para la reflexión de la luz de lámparas de alta potencia, específicamente con una potencia de más de 200 vatios. Los reflectores 65 de vitrocerámica presentan respectivos revestimientos de reflexión 67 en el lado interior bombeado 86 de dichos reflectores, que está previsto como superficie de reflexión para un medio luminiscente dispuesto delante del mismo. Además, este lado 66 del reflector está revestido en ambas variantes con una respectiva capa 5 pirolítica a la llama y portadora de óxido de silicio. La producción de la capa 5 se efectúa aquí de manera análoga a los ejemplos anteriormente explicados por barrido del lado interior 66 del casquete con una llama e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama.

20 En la variante representada en la figura 5 el revestimiento de reflexión 67 se ha aplicado sobre la capa 5 pirolítica a la llama previamente depositada, mientras que en el ejemplo mostrado en la figura 6 la capa 5 se ha depositado sobre el revestimiento de reflexión 67.

En este ejemplo la capa 5 puede aplicarse ya también antes de la ceramización del sustrato de vidrio crudo. En ambos casos, la capa 5 sirve como barrera contra los procesos de difusión que se presentarían en caso contrario bajo la enorme carga de temperatura del reflector y que pueden modificar a largo plazo el atractivo óptico del reflector. En el lado exterior del reflector 65 puede aplicarse también una capa 5. En particular, en el lado interior 66 y/o en el lado exterior pueden estar presentes unas decoraciones que, como se ha descrito anteriormente, se obtengan según la invención empleando como barrera de difusión una capa 5 pirolítica a la llama.

30 La figura 7 muestra otro ejemplo de un producto con un artículo de vitrocerámica según la invención. Un horno de chimenea 70 presenta como luna transparente 72 de la chimenea un sustrato 1 de vitrocerámica según la invención. El lado interior del sustrato 1 o de la luna transparente 72 de la chimenea está revestido aquí según la invención, como se representa, por ejemplo, con ayuda de la figura 1A, con una capa 5 pirolítica a la llama y portadora de óxido de silicio. La capa portadora de óxido de silicio sirve aquí como barrera de difusión o capa de bloqueo para impedir o al menos decelerar la penetración de productos de combustión, obtenidos en el recinto interior, dentro de la luna transparente 72 de la chimenea. Particularmente cuando se queman productos de combustión portadores de azufre – madera o combustibles fósiles, como gas natural o petróleo –, se produce la formación de óxidos de azufre que pueden corroer la vitrocerámica de la luna transparente 72.

45 En las figuras 8 y 9 se representan fotografías, realizadas con microscopio electrónico tramado, de un sustrato de vidrio revestido con una capa depositada por pirólisis a la llama para una ceramización subsiguiente. La figura 8 muestra aquí en vista en planta la superficie revestida y la figura 9 muestra una fotografía de un canto de fractura del sustrato revestido. El aumento de estas fotografías puede deducirse con ayuda de las barras escalares mostradas debajo de las imágenes. La vista en planta de la superficie de la capa pirolítica a la llama, mostrada en la figura 8, se ha registrado con una tensión de aceleración de 5 kV y con 20000 aumentos. La imagen mostrada en la figura 9 se ha registrado con 300000 aumentos y también con una tensión de aceleración de 5 kV.

50 Ambas imágenes muestran que la superficie 55 de la capa 5 pirolítica a la llama presenta en conjunto una estructura granulosa con granos 57 portadores de óxido de silicio. Los granos sobresalen aquí de la superficie de la capa densa 5 o bien están dispuestos sobre esta superficie. Más del 90% de los granos reconocibles en las fotografías presentan un diámetro inferior a 80 nanómetros, incluso inferior a 60 nanómetros. En la vista en planta se puede observar predominantemente un diámetro de hasta 40 nanómetros. Debido a esta estructura superficial de grano fino se puede lograr una superficie especialmente grande con una estructura óptimamente no llamativa debido al pequeño tamaño de los granos. La superficie grande en combinación con los grupos OH presentes con gran densidad en la superficie de la capa 5 portadora de óxido de silicio, al menos en el estado de recién depositada, proporciona una adherencia especialmente buena de materiales subsiguientemente aplicados, tales como, por ejemplo, la pintura decorativa u otras capas. Después de la ceramización se pone de manifiesto en general un aplanamiento de los granos 57, de modo que se obtiene una estructura superficial ondulada de la capa 5. Sin

embargo, también se pueden ver a veces las partículas o granos 57 después de la ceramización.

5 En la figura 10 se representa una fotografía, realizada con microscopio electrónico tramado, del canto de un sustrato 1 con una capa 5 portadora de óxido de silicio después de la ceramización. La imagen se ha registrado con una tensión de aceleración de 10 kV y con 350000 aumentos. Sobre la superficie del sustrato se puede apreciar la capa 5 portadora de óxido de silicio con un espesor de aproximadamente 33 nanómetros. Después de la ceramización, la estructura de la superficie 55 ya no es tan llamativa, si bien está todavía presente y es visible una estructura ondulada después de la ceramización e igualmente se pueden ver todavía algunas partículas en segundo plano.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar un sustrato de vitrocerámica decorado, en el que se fabrica o se proporciona un sustrato de vidrio (1), se deposita sobre el sustrato (1) una capa (5) portadora de óxido de silicio, se aplica una pintura decorativa (9) sobre la capa (5) portadora de óxido de silicio, se cuece la pintura decorativa (9) y se ceramiza el sustrato de vidrio (1), **caracterizado** porque se deposita pirolíticamente a la llama la capa (5) portadora de óxido de silicio por barrido de al menos una zona de la superficie del sustrato (1) con una llama (22) e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama, y porque se genera con la deposición pirolítica a la llama una capa (5) portadora de óxido de silicio que forma una barrera de difusión eficaz contra una formación de halos en el entorno de la decoración.
2. Procedimiento para fabricar un sustrato de vitrocerámica decorado, en el que se fabrica o se proporciona un sustrato de vidrio (1), se aplica una pintura decorativa (9) sobre el sustrato (1), se deposita una capa (5) portadora de óxido de silicio sobre la superficie provista de la decoración, se cuece la pintura decorativa (9) y se ceramiza el sustrato de vidrio (1), **caracterizado** porque se deposita pirolíticamente a la llama la capa (5) portadora de óxido de silicio por barrido de al menos una zona de la superficie del sustrato (1) con una llama (22) e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la cochura de la decoración se efectúa mediante una ceramización del sustrato (1).
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la aplicación de la pintura decorativa (9) se efectúa por impresión, aplicación electrostática o electrofotográfica, transferencia de una calcomanía, proyección o pulverización.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como compuesto de silicio se emplea al menos una de las sustancias
- hexametildisiloxano (HMDSO),
 - hexametildisilazano (HMDSN),
 - tetraetoxisilano.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se emplea un gas combustible con al menos uno de los componentes hidrógeno, metano, propano, butano para generar la llama.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se genera una llama con una parte oxidante y una parte reductora y se barre el sustrato (1) solamente con la parte oxidante para depositar la capa (5) portadora de óxido de silicio.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se reviste un sustrato plano (1) en ambos lados, por pirólisis a la llama, con una capa (5) portadora de óxido de silicio.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se reviste adicionalmente el sustrato (1) con una capa reflectante de infrarrojos.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque se reviste el sustrato (1) con una capa de óxido de estaño actuante como capa reflectante de infrarrojos y también con una capa de óxido de estaño dopada con flúor actuante como capa reflectante de infrarrojos.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se deposita la capa (5) portadora de óxido de silicio con un espesor de capa de 2 a 100 nanómetros, preferiblemente 4 a 40 nanómetros y de manera especialmente preferida a lo sumo 20 nanómetros.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se reviste una zona parcial de la capa (5) portadora de óxido de silicio con un revestimiento hidrófobo.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque se reviste una zona parcial de la capa (5) portadora de óxido de silicio con una capa de sol-gel portadora de fluoroalquilsilano.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fabricación del sustrato de vidrio (1) comprende la fabricación de una cinta de vidrio continua (10) por flotación.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fabricación del sustrato de vidrio (1) comprende la fabricación de una cinta de vidrio continua (10) por laminación.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizado** porque la deposición de la capa

- (5) portadora de óxido de silicio comprende la deposición de la misma sobre la cinta de vidrio (10) después de la laminación o la flotación.
- 5 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la fabricación de un sustrato de vidrio (1) comprende el corte de un tramo y su separación de una cinta de vidrio fabricada de manera continua.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la deposición de la capa (5) portadora de óxido de silicio comprende la deposición de una capa portadora de óxido de silicio sobre el sustrato individualizado obtenido por corte.
- 10 19. Procedimiento para fabricar un artículo de vitrocerámica, especialmente una encimera de cocción de vitrocerámica, una luna transparente de vitrocerámica o un reflector de vitrocerámica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque se deposita pirolíticamente a la llama sobre al menos un lado del sustrato del artículo o del sustrato de vidrio crudo una capa de barrera portadora de óxido de silicio por barrido con una llama e hidrólisis de un compuesto de silicio añadido a la llama.
- 15 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque con la deposición pirolítica a la llama se genera una estructura superficial granulosa de la capa (5) portadora de óxido de silicio con granos de óxido de silicio dispuestos sobre la superficie de una capa densa y dotados de un diámetro de hasta 80 nanómetros, preferiblemente hasta 60 nanómetros.
- 20 21. Sustrato de vitrocerámica, especialmente obtenible según una de las reivindicaciones anteriores, que está equipado con una decoración de pintura decorativa cocida (9), en el que se ha aplicado la decoración en el sustrato sobre una capa (5) pirolítica a la llama, portadora de óxido de silicio y actuante como barrera de difusión contra una formación de halos en el entorno de la decoración, **caracterizado** porque la capa (5) portadora de óxido de silicio presenta una superficie granulosa u ondulada con granos portadores de óxido de silicio dispuestos sobre la capa y dotados de un diámetro de hasta 80 nanómetros, preferiblemente hasta 60 nanómetros.
- 25 22. Sustrato de vitrocerámica, especialmente obtenible con un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que está equipado con una decoración de pintura decorativa cocida (9), en el que la decoración está rodeada por zonas de la superficie del sustrato cubiertas con una capa (5) pirolítica a la llama y portadora de óxido de silicio, **caracterizado** porque la capa (5) portadora de óxido de silicio presenta una superficie granulosa u ondulada con granos portadores de óxido de silicio dispuestos sobre la capa y dotados de un diámetro de hasta 80 nanómetros, preferiblemente hasta 60 nanómetros.
- 30 23. Sustrato de vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la capa (5) portadora de óxido de silicio presenta un espesor de capa de 2 a 100 nanómetros, preferiblemente 4 a 40 nanómetros y de manera especialmente preferida a lo sumo 20 nanómetros.
- 35 24. Sustrato de vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por un revestimiento hidrófobo sobre al menos una zona parcial de la capa (5) portadora de óxido de silicio.
25. Sustrato de vitrocerámica según la reivindicación 24, **caracterizado** porque el revestimiento hidrófobo comprende una capa de silicato portadora de fluoroalquilsilano.
26. Sustrato de vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por una capa de óxido de estaño.
- 40 27. Producto que comprende un sustrato de vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 26, en el que el producto es una encimera de cocción o una luna de horno de cocción o un recipiente de cocción, guisado o cocinado, especialmente un wok, o una vajilla de comer, o una luna de un mueble de refrigeración, o un reflector de vitrocerámica, o una luna transparente de vitrocerámica.
- 45 28. Producto intermedio para fabricar un artículo de vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un sustrato de vidrio crudo y una capa (5) pirolítica a la llama, portadora de óxido de silicio, depositada sobre el mismo, **caracterizado** porque la capa (5) portadora de óxido de silicio presenta una superficie granulosa u ondulada con granos portadores de óxido de silicio dispuestos sobre la capa y dotados de un diámetro de hasta 80 nanómetros, preferiblemente hasta 60 nanómetros.

Fig. 1A

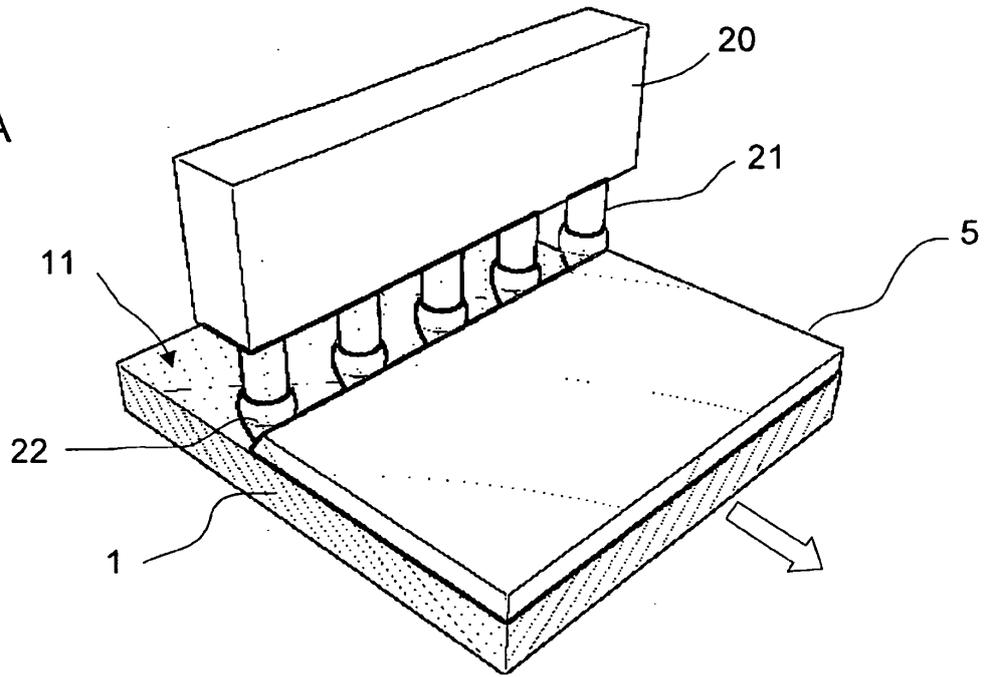


Fig. 1B

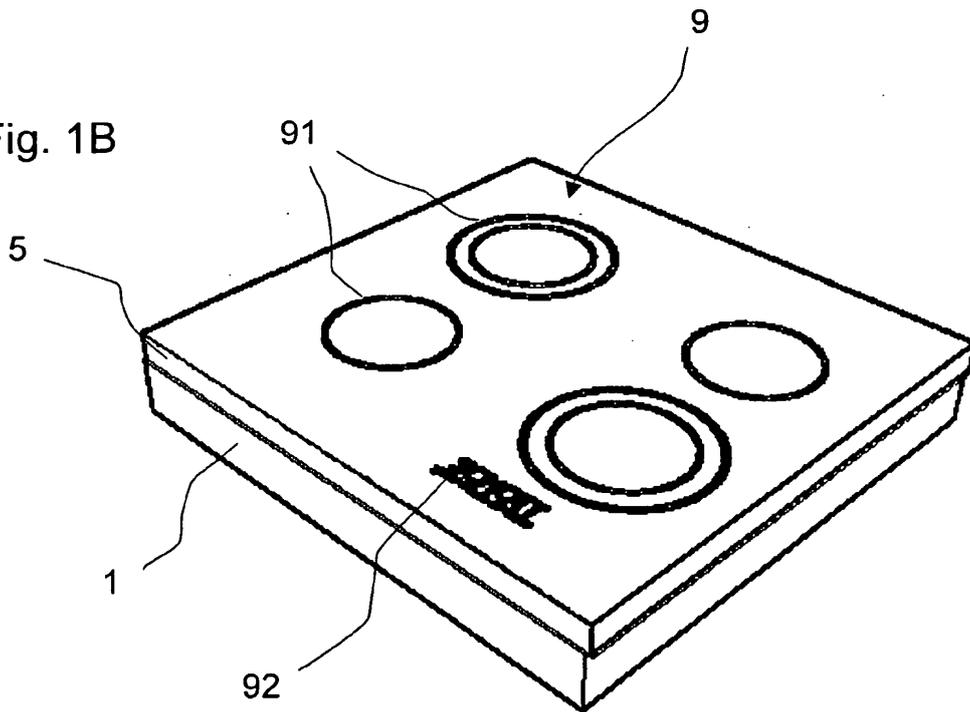


Fig. 1C

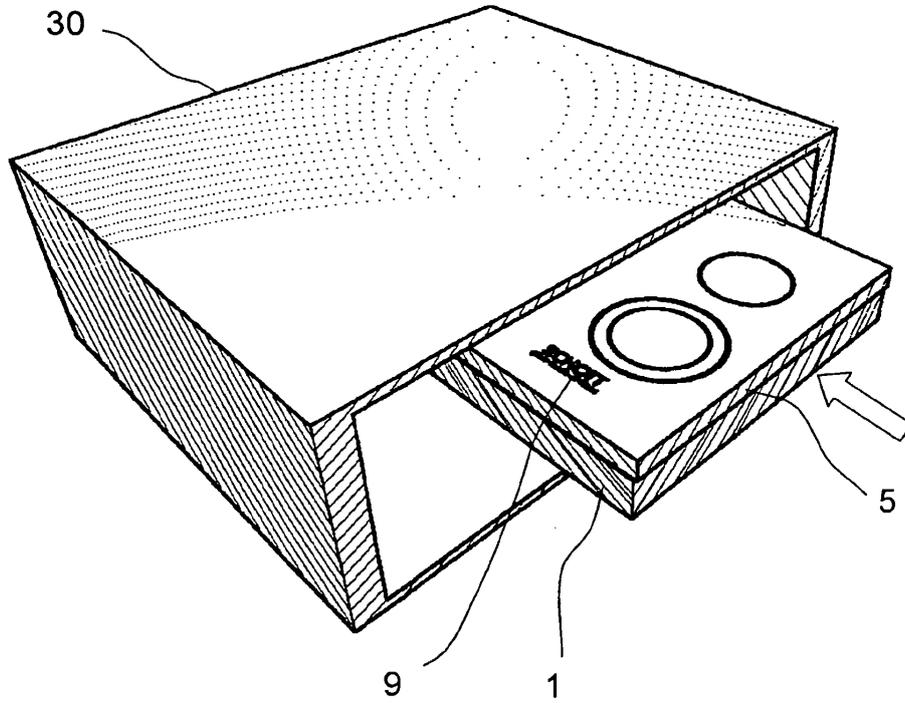


Fig. 2

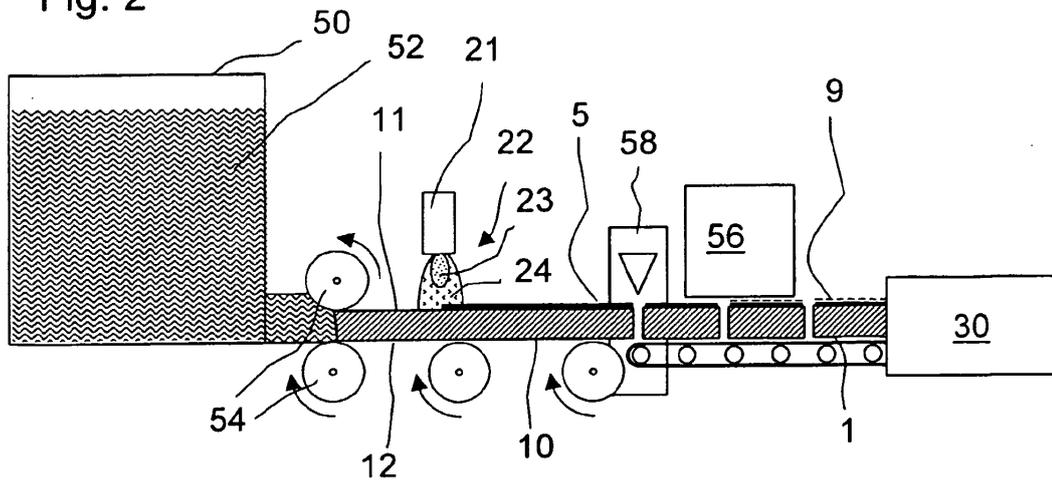


Fig. 3

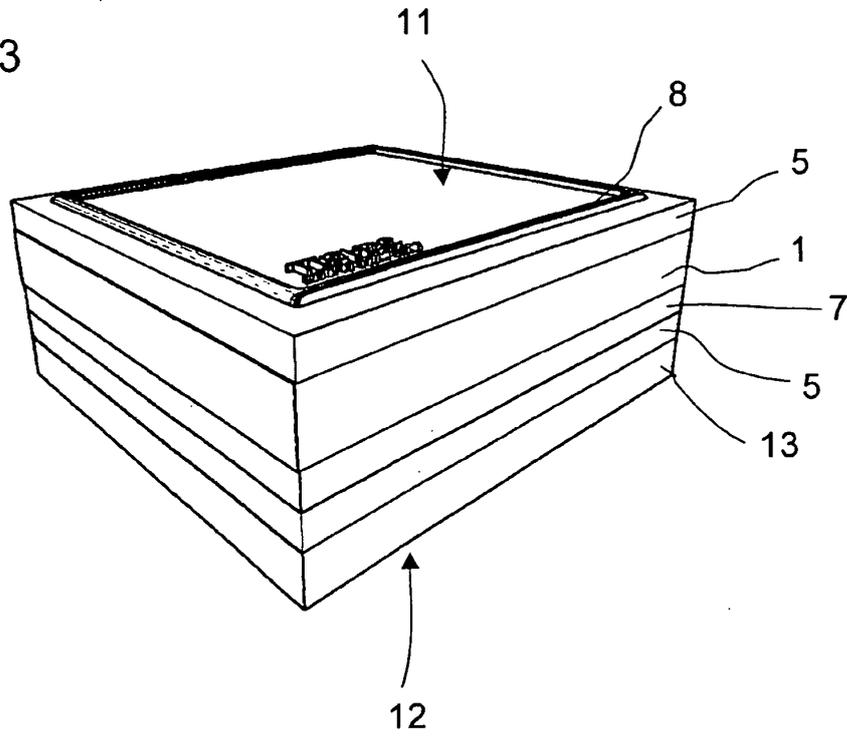


Fig. 4

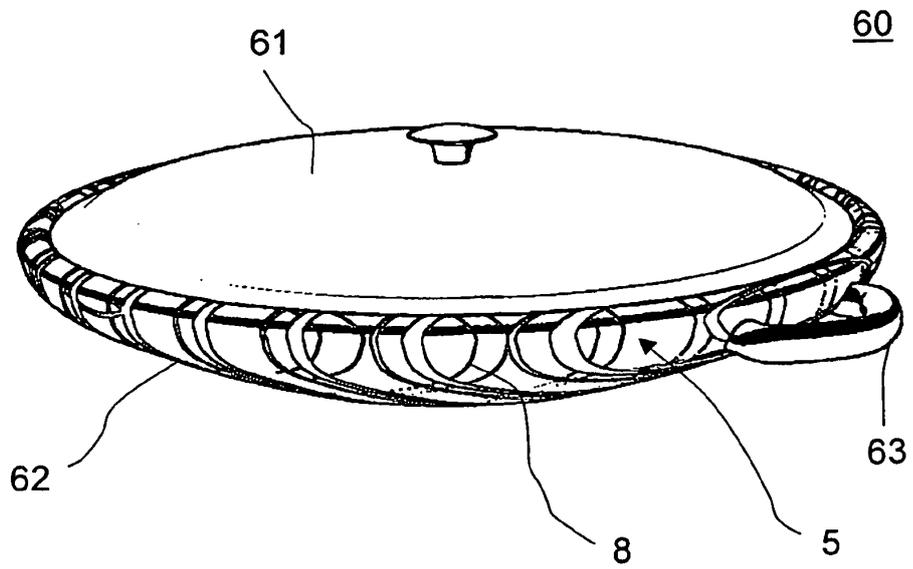


Fig. 5

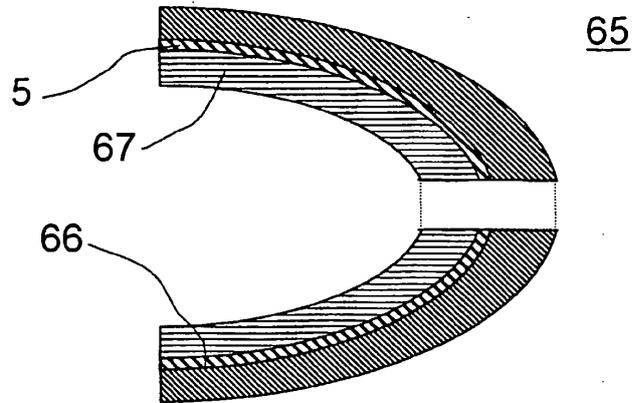


Fig. 6

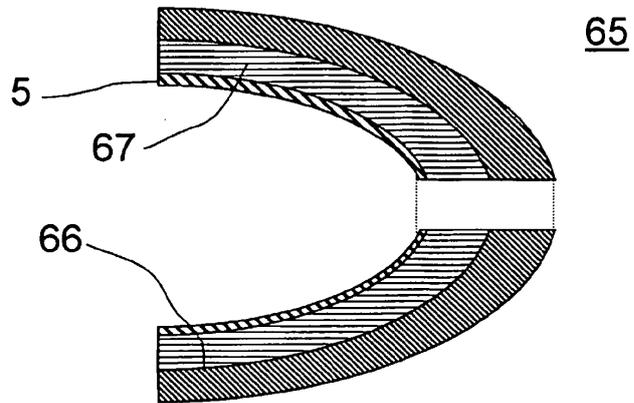
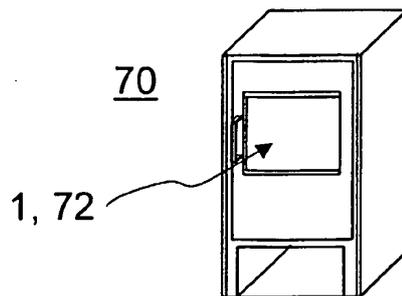


Fig. 7



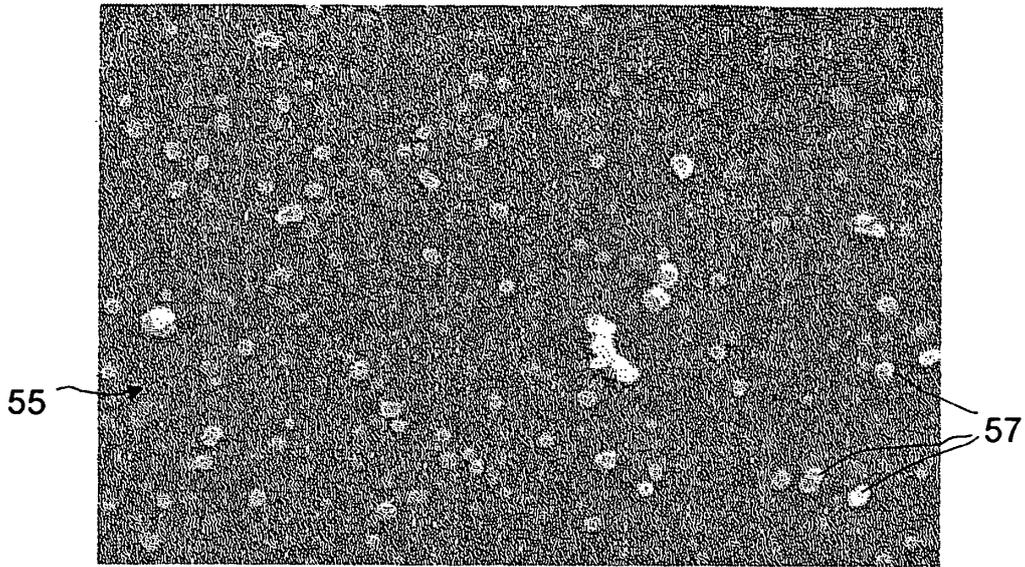


Fig. 8

200 nm

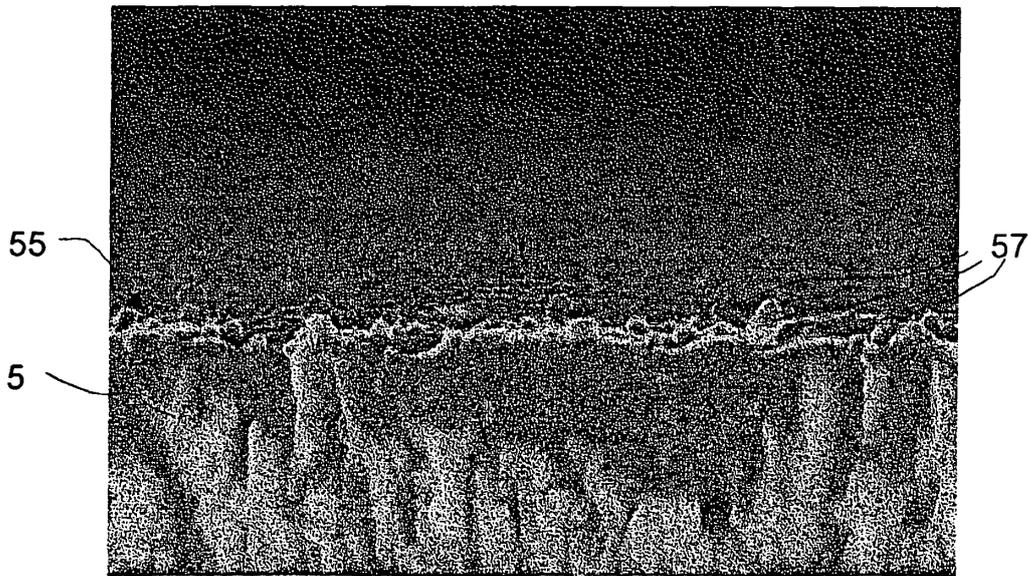


Fig. 9

200 nm

Fig. 10

