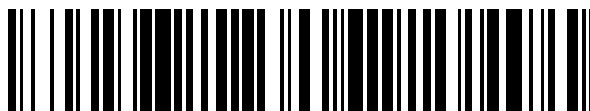


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 598**

51 Int. Cl.:  
**C03C 17/00** (2006.01)  
**C03C 17/34** (2006.01)  
**C03C 1/00** (2006.01)  
**B44C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09008608 .3**  
96 Fecha de presentación: **01.07.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2141133**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Revestimiento decorativo de artículos de vidrio o de vitrocerámica**

30 Prioridad:  
**04.07.2008 DE 102008031428**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2012**

73 Titular/es:  
**SCHOTT AG**  
**HATTENBERGSTRASSE 10**  
**55122 MAINZ, DE**

72 Inventor/es:  
**Bockmeyer, Matthias;**  
**Römer-Scheuermann, Gabriele;**  
**Anton, Andrea y**  
**Schmitt, Hans-Joachim**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 378 598 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

Revestimiento decorativo de artículos de vidrio o de vitrocerámica

5 La invención se refiere, en general, a revestimientos decorativos en artículos de vidrio o de vitrocerámica y, especialmente, a un procedimiento para la creación de diferentes tonalidades como coloración para revestimientos que están expuestos a sollicitaciones térmicas, mecánicas y químicas.

10 Artículos de vidrio y, en particular, de vitrocerámica se utilizan a menudo en entornos calientes, p. ej. como componente de encimeras. Para los revestimientos decorativos utilizados resultan, de ello, elevadas sollicitaciones en cuanto a la estabilidad frente a la temperatura de los materiales. Sin embargo, al mismo tiempo también se han de tener en cuenta otros factores tales como, por ejemplo, la adherencia y la resistencia al rayado así como la estanqueidad frente al paso de fluidos y gases que pueden manifestarse al utilizar el artículo, al igual que contra aquellos factores que aparecen condicionados por el sistema. La estanqueidad de la capa decorativa o bien de la  
15 capa de sellado es, p. ej. en el caso de utilizarla como revestimiento del lado inferior de encimeras de vitrocerámica, un criterio importante para los fabricantes de estos artículos, ya que una estanqueidad deficiente en el uso puede provocar variaciones ópticas que pueden llegar a deterioros en el sustrato de vidrio o vitrocerámica.

20 Particularmente, también la adherencia juega un papel decisivo, p. ej. en el revestimiento de la parte inferior de encimeras, y es crítica en relación con la composición de las sustancias colorantes. De esta forma, los fabricantes de aparatos establecen también requisitos particulares a la resistencia de adhesión del sistema pegamento/encimera, los cuales deben cumplirse también con un revestimiento decorativo de la parte inferior de las encimeras. En particular, no se puede producir un desgarre del revestimiento de la parte inferior del sustrato. Componentes del aparato de la electrónica incorporada de una encimera pueden rayarse o arañarse en el lado  
25 inferior de la vitrocerámica, es decir, en el caso de superficies de cocción revestidas en la parte inferior, directamente en el revestimiento de la parte inferior. Además de ello, el revestimiento generado debe ser estanco frente a sustancias líquidas y oleosas tal como se presentan, por ejemplo, en los alimentos. Sin embargo, también pueden aparecer determinadas sustancias condicionadas por el sistema que no deben tener efecto negativo alguno sobre el artículo de vidrio o de vitrocerámica revestido. En este caso, se piensa, por ejemplo, en encimeras de vitrocerámica caldeadas por gas, en las que óxidos de azufre, que se forman junto con el agua durante la  
30 combustión del gas, reaccionan para formar un ácido el cual puede atacar al sustrato como también a la capa decorativa.

35 Son conocidos revestimientos decorativos sobre vidrio y vitrocerámica, p. ej. para su empleo como revestimiento de la parte inferior. Por lo general, una primera capa colorante se aplica directamente sobre el artículo de vidrio/vitrocerámica transparente y no pintado en volumen. Por norma general, esta primera capa presenta una cierta adherencia y resistencia al rayado. En particular, la estanqueidad frente al paso de medios líquidos o gaseosos no es a menudo suficiente en relación con las elevadas exigencias en la zona de las encimeras revestidas en su parte inferior. Por este motivo, la mayoría de las veces se elige una estructura de dos capas, al  
40 proveer al revestimiento decorativo además de una capa de sellado.

45 A partir del documento EP 0729442 A1 se conoce un procedimiento para la producción de capas funcionales vítreas, preferiblemente de color o coloreadas de manera coloidal sobre sustratos. Las capas vítreas funcionales se producen mediante hidrólisis y condensación, p. ej. sobre la base de un proceso de sol-gel, a partir de silanos hidrolizables, organosilanos y compuestos opcionales de elementos formadores de vidrio, así como soportes funcionales dispersos moleculares o de nanoescala. Como elementos colorantes se mencionan colorantes y pigmentos estables frente a la temperatura (p. ej. pigmentos de negro de carbono), óxidos de metales (p. ej.  $TiO_2$ ) o de no metales, iones metálicos colorantes, coloides de metales o de compuestos metálicos e iones metálicos que reaccionan para formar coloides de metales bajo condiciones reductoras. El revestimiento a base de una mezcla  
50 de estos componentes se aplica sobre un sustrato y se compacta térmicamente para formar una capa vítrea. La cantidad de los soportes funcionales añadidos en cada caso se ajusta con ello a las propiedades funcionales deseadas del revestimiento a crear, p. ej. la intensidad de color deseada o la opacidad. Con este procedimiento se pueden crear revestimientos exentos de rajaduras con una elevada estabilidad térmica, mecánica y química sobre superficies de metales, vidrio y cerámicas.

55 El documento EP 1218202 A1 describe un procedimiento para la producción de sustratos impresos, en el que una

5 pasta de impresión se aplica de acuerdo con la imagen sobre un sustrato y se compacta mediante tratamiento térmico (preferiblemente entre 400 y 800°C). Este procedimiento se adecua para la producción de pastas impresas conductoras, en particular pastas de serigrafía conductoras para la estampación de sustratos con componentes conductores tales como, p. ej., pistas conductoras. La pasta de impresión comprende un condensado a base de poliorganosiloxanos, formador de la matriz y obtenido según el procedimiento sol-gel, y uno o más materiales de carga colorantes, luminiscentes, conductores y/o catalíticamente activos. Como sustratos pueden emplearse materiales estables frente al calor, arbitrarios, preferiblemente cerámica, vitrocerámica y vidrio. La demanda de materiales estables frente al calor está en deuda con el tratamiento térmico en el transcurso del procedimiento.

10 El documento DE 10355160 A1 se refiere a una placa de vidrio/vitrocéramica transparente y no coloreada, la cual está expuesta en funcionamiento a elevadas solicitaciones térmicas y presenta, en toda su superficie o parcialmente, un revestimiento de color, opaco, estable a altas temperaturas, en forma de una estructura de malla orgánica/inorgánica provista de pigmentos colorantes. En este caso, la estructura de malla inorgánica se forma preferiblemente mediante una capa de sol-gel en la que se incorporan los pigmentos de color y las partículas de las cargas en una relación cuantitativa predeterminada. La relación de mezcla pigmento/sol es habitualmente 1:1 referida al peso; en el caso de pigmentos de buena cubrición, la proporción se puede reducir hasta 20% en peso. Como pigmentos posibles se mencionan pigmentos basados en espinelas, pigmentos oxidicos y pigmentos basados en zirconio, pero también pigmentos con efecto de centelleo. La mezcla obtenida se aplica en forma de un revestimiento de color sobre la placa de vidrio/vitrocéramica y se cura al horno en condiciones térmicas que no conducen a ninguna reacción de fusión entre la capa de color y la superficie revestida, es decir, a temperaturas comparativamente bajas. Sobre la superficie de la capa decorativa generada se aplica además, de preferencia, una capa de sellado externa, impermeable a las grasas y al agua. Las capas producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención deben seguir todavía presentando una adherencia suficiente de la capa sobre el sustrato, también a temperaturas que se manifiestan durante el funcionamiento continuo de una superficie de cocción (p. ej. 25 700°C durante 10 h).

30 Tal como muestra el estado conocido de la técnica indicado, en la producción de capas pigmentadas sobre una base de sol-gel es básicamente posible la consecución de un gran espectro local de colores, el cual parece estar únicamente delimitado por los pigmentos estables a alta temperatura de los que se disponga. En el caso de la implementación práctica se ha manifestado, sin embargo, en muchos ensayos que las propiedades de las capas dependen de manera drástica de la pigmentación utilizada. En este caso, se ha manifestado, de manera sorprendente, que un revestimiento cualitativamente muy valioso, en particular de artículos de vitrocerámica no es trivial, sino que las capas deben ser estables a altas temperaturas, estables a largo plazo y deben poder ser solicitadas tanto por medios mecánicos como químicos.

35 Por lo tanto, la invención se propone proporcionar un revestimiento decorativo estable a altas temperaturas para vidrio y, en particular, vitrocerámica que presente buenas propiedades de las capas con relación a la adherencia entre el sustrato y el revestimiento, estanqueidad frente al paso de fluidos y gases, así como resistencia al rayado.

40 Este problema se resuelve ya de una manera sencilla mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Ejecuciones y perfeccionamientos ventajosos se recogen en las reivindicaciones subordinadas.

45 Se encontró, sorprendentemente, que los criterios precedentemente mencionados dependen intensamente de la composición de los pigmentos y de la relación de diferentes componentes determinados de los pigmentos. Si se desvía uno de una relación óptima, se produce un empeoramiento sobre-proporcional de las propiedades de las capas, particularmente en relación con la resistencia a la adherencia y la estanqueidad.

50 Las capas decorativas de acuerdo con la invención para sustratos de vidrio y de vitrocerámica se generan mediante un procedimiento de sol-gel y contienen como pigmentos decorativos partículas de pigmentos en forma de plaquitas y un lubricante sólido inorgánico, preferiblemente no oxidico en una determinada relación de los porcentajes en peso. La relación de partículas de pigmentos en forma de plaquitas (%) : lubricante sólido (%) se encuentra en este caso en un intervalo de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 5:1 a 1:1 y, de manera particularmente preferida, de 3:1 a 1,5:1. El uso de un lubricante sólido, en particular en la relación porcentual en peso precedentemente indicada, se ha manifestado como muy particularmente ventajoso en relación con la adherencia y la estanqueidad de la capa decorativa frente a fluidos oleosos y acuosos. De manera sorprendente, otras relaciones de la composición tienen propiedades claramente peores, no sólo en relación con la estanqueidad, sino, 55

en particular, también en relación con la adherencia, que representa un factor esencial en el caso de revestimientos del tipo descrito.

5 De acuerdo con ello, la invención prevé un procedimiento para la producción de capas decorativas sobre sustratos de vidrio o de vitrocerámica por medio de un procedimiento de sol-gel, en el que al sol se añaden pigmentos decorativos y materiales de carga y la mezcla resultante se endurece mediante colada al horno bajo la formación de una capa decorativa, añadiéndose como pigmentos decorativos partículas de pigmentos en forma de plaquitas y lubricante sólido en una relación en masa de 10:1 (10 partes de partículas de pigmentos en forma de plaquitas a 1 parte de lubricante sólido) hasta 1:1, preferiblemente de 5:1 (5 partes de partículas de pigmentos en forma de plaquitas a 1 parte de lubricante sólido) hasta 1:1, de manera particularmente preferida de 3:1 hasta 1,5:1. La pigmentación de la capa puede contener, sin embargo, también todavía otros pigmentos. Preferiblemente, la proporción de los otros pigmentos no supera, sin embargo, el 15% de la masa total de los pigmentos.

15 Con el procedimiento se obtiene un artículo de vidrio o de vitrocerámica de acuerdo con la invención con un revestimiento decorativo, el cual comprende un sustrato de vidrio o de vitrocerámica con una capa decorativa, conteniendo la capa decorativa un aglutinante de sol-gel endurecido que forma una estructura de óxido metálico, pigmentos decorativos, lubricante sólido y, eventualmente, materiales de carga, ascendiendo la relación de los porcentajes en peso entre partículas de pigmentos en forma de plaquitas y lubricante sólido a 10:1 hasta 1:1, preferiblemente a 5:1 hasta 1:1 y, de manera particularmente preferida, a 3:1 hasta 1,5:1.

20 Mediante la mezcladura de partículas de pigmentos en forma de plaquitas con lubricante sólido en diferentes relaciones se pueden crear diferentes tonalidades, en particular tonalidades de grises y oro para capas decorativas, presentando las capas decorativas muy buenas propiedades, en particular con relación a la adherencia entre el sustrato y la capa decorativa aplicada, así como la estanqueidad frente al paso de fluidos y gases que se forman durante el uso del artículo de vidrio o de vitrocerámica. Opcionalmente, pueden incorporarse pequeñas cantidades de otros pigmentos, con el fin de alcanzar impresiones ópticas o coloraciones determinadas. Si se añaden cantidades mayores de otros pigmentos, se produce, no obstante, un rápido empeoramiento de las propiedades de las capas mencionadas, en particular de la propiedad de la adherencia y estanqueidad, crítica para el revestimiento de la parte inferior de, por ejemplo, placas de cocción.

30 De acuerdo con la invención, por una capa con buena adherencia se entiende que, en el caso de un ensayo de banda de pegado basado en la norma DIN 58196-6, no tiene lugar ningún desprendimiento de la capa. En este caso, se emplean muestras de ensayo preacondicionadas de manera diferente (p. ej. después del curado al horno, después de sollicitación con vapor de agua, enfriamiento brusco, o similares). Alternativamente, se lleva a cabo un ensayo que mide linealmente el desgaste por abrasión basado en la norma DIN 58196-5, no debiendo producirse de nuevo ningún desprendimiento de la capa. En general, dentro del intervalo de composiciones de acuerdo de la invención de los pigmentos, una capa decorativa endurecida puede presentar una resistencia a la abrasión al menos conforme a la categoría 2 según la norma DIN 58196-6. Sin embargo, es admisible un ligero efecto de pulido mediante un alisamiento local de la capa.

40 La resistencia al rayado se determina, de acuerdo con la invención, por medio de un ensayo de rayado con una punta de carburo de wolframio con un diámetro de 0,75 mm y diferentes pesos de las capas. Una buena resistencia al rayado en el sentido de la invención se proporciona cuando, con un peso de la capa de 500 g, no tiene lugar desgaste alguno de la capa.

45 Un artículo de vidrio o de vitrocerámica con capa decorativa, producido en particular con el procedimiento de acuerdo con la invención, comprende un sustrato de vidrio o de vitrocerámica con una capa decorativa en diferentes tonalidades, preferiblemente en tonos de grises u oro, la cual se basa al menos en un aglutinante de sol-gel endurecido con pigmentos decorativos en la composición de acuerdo con la invención y materiales de carga opcionales y que cumple los criterios arriba mencionados en relación con la adherencia, resistencia al rayado y estanqueidad.

50 Particularmente ventajoso para la estanqueidad, pero también para la impresión óptica de la capa decorativa generada es el uso de pigmentos en forma de plaquitas, cuya longitud media de la sección transversal mayor se encuentra en una relación de 10:1 hasta 1:3, preferiblemente de 8:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 6:1 a 2:1 al grosor de la capa seca de la capa decorativa. El uso de pigmentos en forma de plaquitas, cuyo

diámetro es claramente mayor que el espesor de capa de la capa decorativa, conduce a que los pigmentos se dispongan ordenadamente en esencia paralelos, en cualquier caso no perpendiculares a la superficie del sustrato. De manera ventajosa, esta disposición ordenada refuerza adicionalmente la estanqueidad de la capa decorativa. Además de ello, mediante una disposición ordenada de este tipo se produce una intensificación del efecto metálico en la capa decorativa.

En otra ejecución ventajosa de la invención se utilizan partículas de pigmentos en forma de plaquitas que presentan una relación de aspecto de al menos 3:1 y cuya longitud mayor en sección transversal se encuentra, por término medio, entre 5 y 120  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 10 y 60  $\mu\text{m}$ . El intervalo de magnitudes precedentemente indicado de los pigmentos en forma de plaquitas resulta de la condición de utilizar, por una parte, plaquitas lo más grandes posibles, dado que éstas proporcionan un efecto de estanqueidad particularmente bueno y, por otra parte, sin embargo no dificultar o hacer imposible la capacidad de elaboración. Si la capa decorativa se aplica, por ejemplo, por serigrafía, no es razonable que los pigmentos presenten tamaños en el intervalo del tamaño de malla de los tamices utilizados o superior a éste, dado que, de lo contrario, quedaría retenida una parte de los pigmentos por parte de los tamices. Independientemente del hecho de que entonces la capa decorativa no contendría la cantidad deseada de pigmentos, se producirían tiempos de parada de las máquinas demasiado frecuentes, dado que los tamices deberían ser limpiados de los pigmentos en forma de plaquitas retenidos.

En una forma de realización particularmente preferida, se utilizan pigmentos en forma de plaquitas que presentan una distribución bimodal de las secciones transversales mayores en promedio, encontrándose preferiblemente los máximos en el intervalo de secciones transversales inferior y superior utilizados. También esta ejecución es particularmente ventajosa, dado que, por una parte, intensifica el efecto de estanqueidad de la capa decorativa por parte de pigmentos en forma de plaquitas grandes pero, por otra parte, actúa también positivamente sobre la adherencia entre la capa decorativa y el sustrato, la cual queda reforzada por la pequeña fracción en forma de plaquitas.

Por lubricantes sólidos, preferiblemente lubricantes sólidos no oxidicos, se entienden en el sentido de la invención pigmentos que presentan una energía superficial muy escasa que preferiblemente es similar a la del grafito o que se encuentra por debajo de ésta. De manera particularmente preferida, pasan a emplearse no óxidos, cuya energía superficial se encuentra a lo sumo un 20% por encima de la energía superficial del grafito.

En particular, se ha manifestado como ventajosa una estructura de rejilla en capas, por ejemplo una estructura similar al grafito, es decir, una estructura a modo de capas de los pigmentos, en donde las capas individuales están unidas entre sí solamente con ligeras fuerzas de unión, lo cual tiene como consecuencia que pigmentos de este tipo muestren un buen comportamiento lubricante. Condicionado por la estructura de rejilla en capas, preferiblemente partículas de lubricantes sólidos presentan típicamente un hábito a modo de escamas. De manera favorable, las partículas son en este caso también en su conjunto en forma de escamas.

De manera sorprendente, se ha demostrado que los lubricantes sólidos, a pesar de que, de acuerdo con la invención, únicamente pasen a emplearse aquellos con una escasa energía superficial, son un componente importante de la capa decorativa. Sólo una cantidad suficiente, de preferencia aproximadamente un 1/3 a 1/5 de los pigmentos añadidos, garantiza una buena adherencia entre la capa decorativa y el sustrato.

Junto al grafito, entre otros también nitruro de boro y muchos sulfuros, en particular también disulfuro de molibdeno, presentan estas propiedades y pueden emplearse de forma alternativa.

Si como pigmento de lubricante sólido se utiliza grafito, es ventajoso que éste presente hasta en un 90% un tamaño de grano que sea menor que un valor en el intervalo de 2 a 50 micrómetros, preferiblemente menor que un valor en el intervalo de 6 a 19  $\mu\text{m}$  (= valor D90). Como tamaño de partícula se emplea en este caso la longitud en sección transversal mayor. Si el nitruro de boro se utiliza adicionalmente o en lugar del grafito, es particularmente ventajoso que los tamaños de partículas oscilen entre 1 y 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 3 y 20  $\mu\text{m}$ , ya que, al igual que en el caso del grafito, el tamaño de las partículas del nitruro de boro añadido tiene una gran influencia sobre la adherencia en el artículo de vidrio o de vitrocerámica acabado. Partículas demasiado grandes tienen como consecuencia, en este caso, malas adherencias.

Si como lubricante sólido se utiliza grafito, mediante la variación del contenido en grafito dentro de la relación de

acuerdo con la invención de los porcentajes en peso se pueden crear tonalidades de grises diferentes particularmente decorativas. El intervalo de tonalidades relevante, que puede ser creado con las pinturas de sol-gel del procedimiento de acuerdo con la invención, viene dado en el espacio de color Lab del sistema de color CIELAB por los siguientes valores:

- 5
- L: de 85 a 30  
a: de -8 a + 8  
b: de -8 a +8
- 10 Si de forma adicional o alternativa al grafito se emplea nitruro de boro como lubricante sólido para la pigmentación, se pueden crear diferentes tonalidades de oro. Estas tonalidades de oro, en particular cuando una gran parte del lubricante sólido se componga de nitruro de boro, son particularmente adecuadas para revestimientos que han de utilizarse junto con conmutadores de contacto capacitivo, dado que el nitruro de boro, a diferencia del grafito, no es eléctricamente conductor. Además de ello, también es posible emplear nitruro de boro como único lubricante sólido.
- 15
- En general, las capas de acuerdo con la invención muestran también una elevada estabilidad de color bajo altas solicitaciones de temperatura, lo cual es ventajoso para aplicaciones de las capas sobre artículos que son calentados en funcionamiento, en particular son también irregularmente calentados. Esto se cumple, en particular
- 20 medida, por ejemplo para encimeras de vitrocerámica. Se pudo demostrar que capas típicas después de un calentamiento hasta 500°C durante 6 minutos mostraban una variación de color  $D_{LAB}$  menor que 2. En este caso,  $D_{LAB}$  designa la distancia de los lugares de color en el espacio de color Lab. Con ello, se garantiza que también entre la zona caliente y la zona fría de una encimera no se formen diferencias de color reconocibles o, en todo caso, resulten diferencias de color apenas apreciables.
- 25
- Las capas decorativas se basan en un aglutinante de sol-gel endurecido, el cual se prepara mediante hidrólisis y subsiguiente condensación a partir de al menos un compuesto organometálico, preferiblemente un alcoholato de silicio. El uso de compuestos organometálicos tiene la ventaja de que el aglutinante de sol-gel se endurece para
- 30 formar una estructura de óxido metálico, preferiblemente una estructura de  $SiO_2$ , de manera particularmente preferida una estructura de óxido metálico vítrea, a la cual pueden estar unidos eventualmente también componentes orgánicos. Los restos o componentes orgánicos mejoran en este caso, de manera ventajosa, por ejemplo las propiedades repelentes del agua de la capa decorativa. Experiencias particularmente buenas se alcanzaron en el caso del uso simultáneo de tetraetoxisilano y trietoximetilsilano para la preparación del aglutinante de sol-gel.
- 35
- Independientemente de las sustancias fundamentales descritas, al aglutinante de sol-gel se le pueden agregar materiales de cargas y/o disolventes y/o aditivos. En una forma de realización preferida, mediante disolventes y/o aditivos adicionales puede ajustarse la reología así como la duración de tratamiento.
- 40
- En una forma de realización preferida, los pigmentos en forma de plaquitas comprenden plaquitas de mica y/o plaquitas basadas en borosilicato y/o plaquitas metálicas y/o escamas de vidrio, de manera particularmente preferida plaquitas de mica revestidas y/o plaquitas metálicas que pueden estar bonificadas con  $TiO_2$ . Por medio de estos pigmentos se pueden generar efectos metálicos ópticamente agradables o, por ejemplo, también la impresión de acero cepillado. Adicionalmente a los pigmentos en forma de plaquitas bonificados con  $TiO_2$ , puede
- 45 agregarse una pequeña cantidad de otros pigmentos de efecto, por ejemplo pigmentos en forma de plaquitas bonificados con  $Fe_2O_3$  o  $SnO_2$ , o pigmentos en forma de plaquitas que están bonificados con una mezcla de  $TiO_2$  y  $Fe_2O_3$  u otros óxidos, hasta preferiblemente 6% en peso de la cantidad total de la pigmentación.
- 50
- En ensayos se ha demostrado, sorprendentemente, que deben mantenerse las relaciones de acuerdo con la invención, arriba mencionadas, de los porcentajes en peso entre partículas de pigmentos en forma de plaquitas y lubricante sólido y, opcionalmente, con otros pigmentos de efecto, ya que de lo contrario se produce un empeoramiento, primeramente de la estanqueidad de la capa generada frente a fluidos oleosos y, a continuación, adherencias insuficientes entre la capa decorativa y el sustrato. Cantidades mayores de otros pigmentos de efecto perjudican de manera supra-proporcionalmente intensa en particular la estanqueidad y la adherencia de las capas
- 55 decorativas. Como materiales de carga se prefieren partículas esféricas. De manera ventajosa, está contenido ácido silícico pirógeno que forma pequeñas partículas esféricas y/o partículas de  $SiO_2$  coloidales dispersas.

Partículas esféricas en calidad de materiales de carga tienen el efecto de que los pigmentos en forma de plaquitas se orientan de manera predominante en paralelo a la superficie del sustrato y crean así un aspecto de metal ligeramente asperizado o cepillado. Además de ello, se demuestra que revestimientos decorativos de este tipo son claramente más resistentes, en particular con relación con su resistencia a la abrasión y al rayado.

5 Resultados particularmente buenos se alcanzan cuando la proporción de material de carga no sobrepase el 40% en peso de la masa del o de los pigmentos en forma de plaquitas en la composición de revestimiento. Preferiblemente, se utilizan materiales de cargas consistentes en partículas de  $\text{SiO}_2$  coloidales dispersas y/o ácido silícico pirógeno, cuya proporción supone en cada caso a lo sumo el 20% en peso de la masa del o de los pigmentos en forma de plaquitas. Una mezcla a base de los dos tipos de materiales de carga, que pueden tener diferentes tamaños se ha manifestado como particularmente ventajosa para las propiedades de la capa decorativa y/o del sustrato tales como, por ejemplo, su resistencia mecánica.

15 En una forma de realización particularmente preferida, la proporción en peso de pigmentos y materiales de carga en la capa decorativa es mayor que la proporción en peso del aglutinante de sol-gel consolidado y endurecido. De manera particularmente preferida, la proporción de aglutinante de sol-gel en la capa decorativa generada asciende a lo sumo a 40% en peso o, incluso, sólo a lo sumo al 30% en peso. Estas relaciones de mezcla afectan positivamente a la porosidad y a la estructura de la capa decorativa. Se ha demostrado que la capa se vuelve sorprendentemente más elástica y, así, pueden compensarse diferentes coeficientes de dilatación por temperatura de sustrato y capa decorativa. Como consecuencia de ello, se evitan el desconchamiento de la capa decorativa y/o la formación de microgrietas reductoras de la resistencia en la capa decorativa o sustrato.

25 Si el sol ha sido provisto de los pigmentos y materiales de carga indicados, el aglutinante de sol-gel en forma de gel es generado bajo al menos volatilización parcial de disolvente añadido y/o que resulta en la reacción. El sol puede contener, en particular, el alcohol resultante en la hidrólisis y/o alcohol añadido en calidad de disolvente. La volatilización del o de los disolventes debería tener lugar, al menos en parte, después de la aplicación sobre el sustrato.

30 En general, resulta posible aplicar la mezcla que comprende al menos el sol, pigmentos y materiales de carga, mediante pincel, rociado o inmersión sobre el sustrato. En un perfeccionamiento particularmente preferido de la invención, la mezcla antes mencionada tiene una consistencia en forma de pasta, de modo que puede ser utilizada como pasta de serigrafía. En este caso, existe la posibilidad de aplicar la capa decorativa, tanto por toda la superficie como también en una superficie parcial o bien estructurada lateralmente, en particular mediante serigrafía. La aplicación en superficie parcial o bien estructurada lateralmente tiene la ventaja de que pueden combinarse varias capas decorativas con una composición distinta y/o impresión y/o color, con el fin de provocar en diferentes zonas del sustrato diferentes impresiones ópticas, por ejemplo con el fin de destacar ópticamente de su entorno al menos a una zona de cocción.

40 Otra forma de realización de la invención contiene zonas tales como, por ejemplo, ventanas para sensores o displays que no son provistos de una capa decorativa.

45 Mediante una reacción de condensación acelerada durante el secado a preferiblemente 100 hasta 250°C, se forma un gel con una estructura de óxido metálico. Durante el curado al horno, a temperaturas > 350°C, el agua y/o alcohol se disocia del aglutinante de sol-gel en forma de gel bajo formación de la estructura de óxido metálico sólida, en particular de la estructura de  $\text{SiO}_2$  o de  $\text{SiO}_2$  orgánicamente modificada. En una forma de realización particularmente preferida, las dos etapas de procedimiento del secado y curado al horno se combinan en un proceso, p. ej. utilizando un horno de rodillos.

50 Preferiblemente, la capa decorativa, así generada, se cubre con una capa sellante, con el fin de optimizar las propiedades de la capa, en particular en relación con la estanqueidad frente a sustancias líquidas y gaseosas. La capa sellante puede consistir en el mismo material que la capa decorativa, o puede estar constituida también de otra forma. Sin embargo, preferiblemente se produce de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención, pero sin el curado al horno a muy altas temperaturas, es decir, presenta asimismo una relación en masa de pigmento en forma de plaquitas a grafito en el marco del intervalo de acuerdo con la invención. De manera correspondiente, la capa de sellado se crea mediante un procedimiento de sol-gel, añadiéndose al sol pigmentos decorativos y materiales de carga y endureciéndose la mezcla resultante bajo formación de la capa de

sellado, añadiéndose pigmentos en forma de plaquitas y lubricante sólido en una relación de los porcentajes en peso de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 5:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 3:1 a 1,5:1.

5 A diferencia de la capa decorativa, la capa sellante no se cura al horno; el endurecimiento tiene lugar a temperaturas de < 300°C, preferiblemente a 100°C hasta 250°C. Con ello, se conserva al menos 5% más de componentes orgánicos en la capa de sellado que en la capa decorativa, la cual es curada al horno a elevadas temperaturas. Los componentes orgánicos adicionales conducen, entre otros, a que la capa de sellado presente propiedades particularmente repelentes de los líquidos. Estas propiedades son particularmente importantes en las zonas de borde del artículo de vidrio o de vitrocerámica de acuerdo con la invención, ya que en este caso pueden penetrar, con una elevada probabilidad, sustancias líquidas u oleosas que habitualmente acceden a la placa de cocina en el transcurso de la cocción.

15 Si la capa de sellado se aplica también en la zona caliente de, por ejemplo, superficies de cocción, los componentes orgánicos pueden calcinarse también mediante el uso conforme a la norma de la placa de cocción de manera similar al caso de la capa decorativa. El efecto sellante de la capa de sellado es asumido entonces, de acuerdo con la invención, por los lubricantes sólidos, los cuales, de manera sorprendente, garantizan en esta zona una protección suficiente frente al paso de fluidos.

20 Se ha manifestado como particularmente ventajoso que la capa decorativa y de sellado sean producidas a partir de los mismos precursores. De manera ventajosa, puede entonces utilizarse para ambas capas un lote, lo cual reduce costos y tiempo en la producción. El paquete de capas, así generado, es, por lo general, particularmente estanco frente al paso de fluidos y muestra una muy buena adherencia entre el sustrato y la capa decorativa.

25 Una buena estanqueidad se define, de manera correspondiente a las sustancias actuantes, con ayuda del ensayo siguiente, y se refiere a un paquete de capas que comprende una capa decorativa y una capa de sellado.

30 La estanqueidad del revestimiento frente a medios acuosos y oleosos, así como agentes de limpieza se define por medio de un ensayo de goteo. Una gota del líquido a ensayar se aplica sobre el revestimiento de la parte inferior y se deja que actúe durante un tiempo diferente de manera específica para el medio. Las gotas de agua se limpian al cabo de 30 segundos, las gotas de aceite al cabo de 24 horas y las gotas de productos de limpieza después de su acción. A continuación, el artículo de vidrio/vitrocerámica se examina desde arriba a través del sustrato. La gota o bien la sombra de la gota no debe ser visible. No se admite una penetración de la capa con el medio aplicado. El ensayo de la gota de agua se lleva a cabo, además de ello, en muestras con un acondicionamiento previo diferente: en estado de entrega, después de regulación en temperatura, después de enfriamiento brusco, después de sollicitación con vapor de agua, etc.

40 En otro ensayo en relación con la estanqueidad frente a medios oleosos, un borde de corte del revestimiento se dispone en aceite, variando el tiempo de acción entre uno y cinco minutos. El aceite no debe supurar hacia arriba en la capa.

45 La estanqueidad frente a pegamentos se determina al aplicar un pegote de pegamento sobre el revestimiento y endurecerlo allí. Eventualmente, se llevan a cabo diferentes regulaciones en temperatura de las muestras así preparadas. A continuación, el artículo de vidrio/vitrocerámica es examinado mirando desde arriba a través del sustrato. El pegote de pegamento o su sombra no debe ser visible.

La estanqueidad frente a materiales de estanqueidad se lleva a cabo de manera análoga, pero sin la etapa del endurecimiento. No deben ser visibles los materiales de estanqueidad ni una sombra que resulte de la gasificación de los materiales de estanqueidad.

50 Por lo general, una asociación de capas con una capa decorativa de acuerdo con la invención y una capa de sellado como la descrita anteriormente, en particular una capa de sellado que, al igual que la capa decorativa, contiene partículas de pigmentos en forma de plaquitas y lubricante sólido, supera al menos uno de los ensayos de estanqueidad precedentemente mencionados.

55 La capa decorativa se distingue por una elevada porosidad. También la porosidad de la capa decorativa es, en general, mayor que la de una capa de sellado basada asimismo en sol-gel, correspondientemente pigmentada,



pero no endurecida a bajas temperaturas. Tanto la capa decorativa como también la capa de sellado son, sin embargo, por lo general microporosas con diámetros de poros medios calculados según el método BJH con ayuda de la absorción menor que 2 nanómetros, en particular menor que 1,5 nanómetros.

5 Si la superficie interna se determina según la valoración de múltiples puntos según BET con una sorción de nitrógeno, para la capa de sellado pueden medirse, por lo general, valores menores que 50 m<sup>2</sup>/gramo. Valores típicos de muy buenas capas de sellado se encuentran 1-40 m<sup>2</sup>/gramo. Los valores de la capa decorativa se encuentran frente a ello, típicamente, en más de 150 m<sup>2</sup>/gramo. La elevada porosidad de la capa decorativa parece ser en este caso un motivo de la buena adherencia, también en el caso de sollicitación de temperatura. En capas  
10 decorativas de muy buena adherencia, estables a la temperatura, se midieron valores de 200-300 m<sup>2</sup>/gramo.

El volumen de poros adsortivo-acumulativo, medido con el método BJH, se encuentra en capas de sellado típicas como las arriba descritas, en menos de 0,08 centímetros cúbicos por gramo. Así, por ejemplo, en una capa de sellado con muy buenas propiedades de sellado se midió un valor de 0,048 centímetros cúbicos por gramo. Frente  
15 a ello, el volumen de poros adsortivo-acumulativo de una capa decorativa de acuerdo con la invención, pigmentada del mismo tipo, se encuentra típicamente en más de 0,1 centímetros cúbicos por gramo. Así, en una capa decorativa de buena adherencia con una pigmentación como la que presentan también las capas de sellado de acuerdo con la invención se midió un volumen de poros adsortivo- acumulativo de 0,18 centímetros cúbicos por gramo.

20 En lo que sigue, la invención se explica con mayor detalle con ayuda de ejemplos de realización y haciendo referencia a los dibujos. Elementos iguales y similares están provistos de símbolos de referencia idénticos; las características de distintos ejemplos de realización pueden combinarse entre sí.

25 Muestran:

La Fig. 1, una vista en sección transversal esquemática a través de un sustrato de vidrio o de vitrocerámica con una capa decorativa pigmentada de acuerdo con la invención,  
30 la Fig. 2, una vista en planta sobre una encimera de vitrocerámica que está provista de una capa decorativa pigmentada de acuerdo con la invención y una capa de sellado.

En la Fig. 1 se representa una sección transversal esquemática a través de un artículo 1 de vidrio o vitrocerámica de acuerdo con la invención con una capa decorativa. El artículo 1 de vidrio o vitrocerámica comprende en este ejemplo un sustrato 2 de vidrio o vitrocerámica con un parte superior 3 y una parte inferior 4. El artículo 1 puede  
35 ser, en particular una encimera de vitrocerámica. En una de las partes 3 ó 4 está aplicada una capa decorativa 5 que presenta una composición de pigmentos de acuerdo con la invención. Si en el caso del artículo 1 se trata de una encimera de vitrocerámica, entonces la capa decorativa 5 se aplica, de manera particularmente preferida, sobre la parte inferior 4 de la encimera, con el fin de evitar un desgaste de la capa condicionado por el uso.

40 Para la producción de la capa decorativa 5, pigmentos decorativos y materiales de carga se mezclan con un sol, la mezcla se aplica, preferiblemente, mediante serigrafía en forma de capas sobre el sustrato, y el aglutinante de sol-gel en forma de gel resultante se endurece mediante curado al horno sobre el sustrato 2 de vidrio o vitrocerámica.

Los pigmentos decorativos utilizados comprenden, de acuerdo con la invención, partículas de pigmentos 6 en forma de plaquitas y lubricante sólido 7 que están contenidos en una relación en masa de 10:1 a 1:1,  
45 preferiblemente de 3:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 3:1 a 1,5:1. En calidad de pigmentos en forma de plaquitas se utilizan preferiblemente plaquitas de mica y/o plaquitas basadas en borosilicato y/o escamas de vidrio, de manera particularmente preferida plaquitas de mica revestidas y/o plaquitas basadas en borosilicato y/o escamas de vidrio y, de manera particularmente preferida, plaquitas de mica revestidas y bonificadas con TiO<sub>2</sub>  
50 y/o plaquitas basadas en borosilicato.

En una forma de realización particular, como pigmentos en forma de plaquitas pueden emplearse también pigmentos de mica sintéticos. En otra forma de realización preferida, los pigmentos de mica en forma de plaquitas pueden estar revestidos con óxido de cobalto y óxido hierro.

55 Junto a los pigmentos decorativos, en la capa 5 están contenidas también además partículas de materiales de

carga 8. Las partículas de materiales de carga 8 y las partículas del pigmento decorativo 6, 7 se unen, mediante un aglutinante de sol-gel 9, para formar una capa sólida, en donde la proporción en peso de partículas de pigmentos 6, 7 y partículas de materiales de carga 8 es mayor que la proporción en peso del aglutinante de sol-gel consolidado y endurecido. De manera particularmente preferida, en el caso de una capa decorativa 5 como la mostrada en la Fig. 1, la proporción de aglutinante de sol-gel 9 asciende en este caso a lo sumo a 40% en peso o solamente a lo sumo a 30% en peso de la masa total de la capa 5. Mediante la elevada proporción de sólidos o bien mediante la escasa proporción de aglutinante de sol-gel, se mantienen poros 10. La capa en conjunto porosa es comparativamente flexible, de modo que pueden compensarse diferencias del coeficiente de dilatación por temperatura de sustrato 2 y capa decorativa 5.

Un aglutinante de sol-gel en forma de gel, al que se le han agregado las diferentes mezclas de pigmentos descritas más abajo, se puede preparar como sigue:

Se prepara una mezcla a base de tetraetoxiortosilano (TEOS) y trietoximetilsilano (TEMS), pudiéndose añadir alcohol como disolvente. Una dispersión acuosa de óxido metálico, en particular una dispersión de  $\text{SiO}_2$  en forma de partículas de  $\text{SiO}_2$  coloidales dispersas, se mezcla con ácido, preferiblemente ácido clorhídrico u otro ácido mineral tal como ácido sulfúrico. Las dos mezclas preparadas por separado pueden agitarse con el fin de obtener una homogeneización mejorada. A continuación, se añaden juntas y se combinan ambas mezclas. Ventajosamente, esta mezcla se deja madurar, preferiblemente bajo agitación constante, por ejemplo durante una hora. Paralelamente al empleo de esta mezcla, se pueden pesar los pigmentos y, opcionalmente, otros materiales de carga, preferiblemente ácido silícico pirógeno, añadir a la mezcla en maduración y dispersar. El ácido silícico pirógeno y/o la dispersión coloidal de  $\text{SiO}_2$  proporcionan las partículas de materiales de carga 8 esféricas para la capa decorativa 5 acabada. La proporción de materiales de carga asciende con ello, en cada caso, a menos de 20% en peso de la masa del o de los pigmentos en forma de plaquitas. En conjunto, la proporción en peso de partículas de materiales de carga asciende en este caso preferiblemente a lo sumo a 10% en peso de la proporción en peso de las partículas de pigmento.

En función del tipo de aplicación previsto sobre el sustrato, pueden añadirse a la mezcla diferentes disolventes, aditivos de reología y otros aditivos.

El sol se transforma mediante volatilización del alcohol y por policondensación de TEOS y TEMS hidrolizado en un gel de óxido metálico. Este proceso es acelerado después de la aplicación de la mezcla sobre el sustrato 2 mediante secado a temperaturas entre 100 y 250°C, de modo que la capa aplicada se consolida bajo conformación del gel. Por ejemplo, si TEOS y TEMS se utilizan como precursores, resulta una estructura de  $\text{SiO}_2$ , en particular también una estructura de  $\text{SiO}_2$  sustituida con metilo al menos en parte. El curado al horno subsiguiente de la capa secada a temperaturas de preferiblemente > 350°C determina la conclusión de la reacción para formar la estructura de  $\text{SiO}_2$  y conduce a una compactación de la capa decorativa 5 así generada.

En el ejemplo de realización representado en la Fig. 1, las partículas de pigmento 6 en forma de plaquitas están orientadas predominantemente paralelas a la superficie del sustrato. Por una orientación predominantemente paralela se entiende, de acuerdo con la invención, que la distribución angular de la normal a la superficie de las partículas de pigmentos 6 no es estocástica, sino más bien presenta un máximo claro en dirección a la normal de la superficie del sustrato. Esta ordenación de las partículas de pigmentos se alcanza de manera particularmente sencilla mediante el empleo de materiales de carga 8 con una geometría esférica. La ordenación de las partículas de pigmento 6 en forma de plaquitas tiene la ventaja de que se intensifica el efecto metálico y la capa decorativa 5 generada presenta, además, una estabilidad al rayado y a la abrasión mejoradas.

En el ejemplo de realización representado en la Fig. 1, la capa decorativa 5 está cubierta con una capa de sellado 11. La capa de sellado 11 puede contener, por ejemplo, siliconas con el fin de mejorar las propiedades repelentes del agua del revestimiento. De forma alternativa o adicional, también puede ser un revestimiento barrera basado en  $\text{SiO}_2$ . Este puede aplicarse mediante bombardeo iónico en fase gaseosa, vaporización, separación en fase vapor química inducida por plasma o también separación pirolítica, por ejemplo a partir de una llama o corona.

No obstante, de manera particularmente preferida, se aplica un revestimiento de sol-gel adicional, en donde la capa de sellado 11 presenta la misma composición o una composición similar a la capa decorativa 5, es decir, asimismo lubricante sólido y partículas de pigmentos en forma de plaquitas y, en particular, se puede producir de manera correspondiente al procedimiento de acuerdo con la invención.

En lo que sigue se presentan composiciones de pigmentos que hacen posible propiedades de capa particularmente buenas en relación con la capa decorativa generada:

5 La pigmentación "negro" contiene 67 por ciento en peso de borosilicato de calcio y aluminio revestido con óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de estaño (pigmento en forma de plaquitas) y 33 por ciento en peso de grafito muy cristalino con un valor D90 de 5 - 8 micrómetros. Con esta mezcla se consiguen excelentes propiedades de las capas en relación con la adherencia y la resistencia al rayado así como a la estanqueidad del revestimiento. La capa decorativa tiene un color gris oscuro y muestra un efecto metálico. En unión con una capa de sellado adecuada se cumplen todos los criterios para el uso de esta mezcla de pigmentos en el revestimiento decorativo de la parte inferior de una zona de cocción.

10 En unión con una capa de sellado adecuada, una capa decorativa con esta pigmentación cumple las exigencias en relación con la adherencia, estanqueidad y resistencia al rayado que se establecen, por ejemplo, a una encimera de vitrocerámica, aplicando los ensayos indicados más arriba.

15 Conforme a una primera receta para la pigmentación de una capa de sellado de acuerdo con la invención, se combinan 84 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 1 a 15 micrómetros y 6 por ciento en peso de otro pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 5 a 25 micrómetros con 10 por ciento en peso de grafito muy cristalino con un valor D90 de 15 a 20 micrómetros. Esta pigmentación se puede utilizar también para la producción de una capa decorativa.

20 De acuerdo con una segunda receta para la pigmentación de una capa de sellado de acuerdo con la invención se combinan 84 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 10 a 60 micrómetros y 5 por ciento en peso de otro pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 5 a 25 micrómetros con 33 por ciento en peso de grafito muy cristalino con un valor D90 de 5 a 8 micrómetros. Esta pigmentación se puede utilizar también para la producción de una capa decorativa. En particular, el revestimiento puede estar constituido con la misma receta para la capa decorativa y la capa de sellado.

25 Conforme a una tercera receta para la pigmentación de una capa decorativa de acuerdo con la invención se combinan 63 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica, sintético y bonificado con óxido de cobalto y óxido de hierro, con un tamaño de partículas en el intervalo de 5 a 60 micrómetros y 3 por ciento en peso de otro pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 10 a 120 micrómetros con 32 por ciento en peso de grafito muy cristalino con un valor D90 de 5 a 8 micrómetros. Esta pigmentación se puede utilizar también para la producción de una capa decorativa. En particular, el revestimiento puede estar constituido con la misma receta para la capa decorativa y la capa de sellado.

30 Los tres ejemplos de realización precedentes pueden combinarse naturalmente también entre sí, empleándose una de las recetas para la producción de la capa decorativa y la otra receta para la producción de la capa de sellado.

35 Si adicionalmente al grafito se emplea nitruro de boro como lubricante sólido para la pigmentación, se pueden generar diferentes tonalidades claras de titanio, acero noble, oro, bronce y latón. Estas tonalidades, en particular cuando una gran parte del lubricante sólido se componga de nitruro de boro, son particularmente adecuadas para revestimientos que han de utilizarse conjuntamente con conmutadores de contacto capacitivos, dado que el nitruro de boro, a diferencia del grafito, no es eléctricamente conductor. Seguidamente se lista la composición de pigmentos, en cada caso en % en peso de revestimientos claros de este tipo que poseen las buenas propiedades de acuerdo con la invención:

40 Pigmentación "A":  
 45 - 7 por ciento en peso de grafito muy cristalino con un valor D90 de 15 a 20 micrómetros,  
 50 - 15 por ciento en peso de polvo de nitruro de boro con un valor D50 de 7 micrómetros con una superficie

específica de 4 a 6 metros cuadrados por gramo,

- 7 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$  y  $SnO_2$  con un tamaño de partículas en el intervalo de 1 a 15 micrómetros,

5 - 12 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 5 a 25 micrómetros,

- 59 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$  y  $SnO_2$  con un tamaño de partículas en el intervalo de 10 a 60 micrómetros.

10 Con esta pigmentación se consigue una tonalidad bronce metálica clara, o bien una tonalidad de color de latón con un aspecto finamente cepillado.

Pigmentación "B"

- 3,6 por ciento en peso de grafito muy cristalino con un valor D90 de 5 a 8 micrómetros,

15 - 38,7 por ciento en peso de polvo de nitruro de boro con un valor D50 de 7 micrómetros con una superficie específica de 4 a 6 metros cuadrados por gramo,

- 39,6 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 1 a 15 micrómetros,

- 5,5 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$  y  $SnO_2$ , con un tamaño de partículas en el intervalo de 10 a 40 micrómetros,

20 - 12,6 por ciento en peso de un pigmento de efecto en forma de plaquitas, basado en mica y bonificado con  $TiO_2$  y  $SnO_2$  con un tamaño de partículas en el intervalo de 10 a 60 micrómetros.

Con esta pigmentación se alcanza una tonalidad clara de color de titanio con un efecto metálico.

25 En el caso de todas las recetas precedentemente descritas, la relación de los porcentajes en peso de partículas de pigmentos en forma de plaquitas y lubricante sólido se encuentra en el intervalo entre 6:1 y 1:1.

30 En la Fig. 2 se representa un artículo 1 de vitrocerámica, revestido de acuerdo con la invención en forma de una encimera de vitrocerámica. La capa decorativa 5 provista de una capa de sellado 11 (no representada) se encuentra sobre la parte inferior 3 de la encimera 2 de vitrocerámica. La encimera 2 presenta varias zonas de caldeo 12, por debajo de las cuales están dispuestos los elementos calefactores. Las zonas de caldeo 12 pueden estar delimitadas, por ejemplo, por capas decorativas 5 de diferentes tonalidades de grises y/u oro y/o impresión y/o composición del entorno 13 no caldeable. Esto puede tener, por ejemplo, una función estética, pero también una función que distingue a las zonas de cocción 12. De manera ventajosa, también pueden estar rebajadas sin  
35 capa decorativa 14, de modo que estas zonas pueden utilizarse, por ejemplo, como campos sensores y/o también para una indicación.

40 La capa decorativa 5 con la pigmentación de acuerdo con la invención no solamente es lo suficientemente estable frente a la temperatura, sino que también está en condiciones de conducir lo suficientemente bien el calor generado por los elementos calefactores para su cocción en la encimera. Se ha demostrado, en particular, que el revestimiento decorativo 5 en las zonas calientes 12 no modifica, o al menos no modifica de modo apreciable su aspecto óptico, tampoco después de un largo funcionamiento.

45 Resultará evidente para el experto en la materia que la invención no queda limitada a las formas de realización a modo de ejemplo descritas precedentemente, sino que más bien puede ser variada de múltiples formas. En particular, las características de los distintos ejemplos de realización también se pueden combinar entre sí.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la producción de capas decorativas (5) sobre sustratos (2) de vidrio o vitrocerámica por medio de un procedimiento de sol-gel, añadiéndose al sol pigmentos decorativos (6, 7) y materiales de carga (8), y endureciendo la mezcla resultante mediante curado al horno bajo formación de una capa decorativa (5), caracterizado porque como pigmentos decorativos se añaden partículas de pigmentos (6) en forma de plaquitas y lubricante sólido (7) en una relación de los porcentajes en peso en el intervalo de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 5:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 3:1 a 1,5:1.
- 10 2.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa aplicada sobre el sustrato se seca a 100 hasta 250°C.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la capa secada sobre el sustrato se cura al horno a temperaturas de al menos 350°C.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa decorativa (5) generada se sella con otra capa (11), en donde la capa de sellado se produce por medio un procedimiento de sol-gel, agregándose al sol pigmentos decorativos y materiales de carga, y la mezcla resultante se endurece bajo formación de la capa de sellado, añadiéndose los pigmentos en forma de plaquitas y el lubricante sólido en la relación en peso de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 5:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 3:1 a 1,5:1.
- 25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la capa de sellado aplicada sobre la capa decorativa (5) curada al horno se endurece a temperaturas menores que 300°C, preferiblemente a temperaturas entre 100°C y 250°C.
- 30 6.- Artículo de vidrio o vitrocerámica con revestimiento decorativo (1) que se puede producir, en particular, con un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes que comprende un sustrato de vidrio o vitrocerámica (2) con capa decorativa (5), conteniendo la capa decorativa (5) un aglutinante de sol-gel endurecido que forma una estructura de óxido metálico, pigmentos decorativos (6, 7) y, eventualmente, materiales de carga (8), caracterizado porque las partículas de pigmentos (6) en forma de plaquitas como pigmentos decorativos y el lubricante sólido (7) se encuentran en una relación en porcentajes en peso de partículas de pigmentos (6) en forma de partículas y lubricante sólido (7) igual a 10:1 hasta 1:1, preferiblemente de 5:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 3:1 a 1,5:1.
- 35 7.- Artículo de vidrio o vitrocerámica según la reivindicación 6, caracterizado porque la longitud media de la sección transversal mayor de los pigmentos en forma de plaquitas se encuentra en una relación de 10:1 a 1:3, preferiblemente de 8:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 6:1 a 2:1 con respecto al espesor de la capa seca de la capa decorativa.
- 40 8.- Artículo de vidrio o vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los pigmentos en forma de plaquitas tienen una relación de aspecto de al menos 3:1, y la longitud mayor en sección transversal de los pigmentos en forma de plaquitas se encuentra, por término medio, entre 5 y 120 µm, preferiblemente entre 10 y 60 µm.
- 45 9.- Artículo de vidrio o vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el aglutinante de sol-gel endurecido de la capa decorativa presenta, como lubricante sólido inorgánico, grafito y/o nitruro de boro y/o sulfuro de molibdeno y/o un no óxido inorgánico que presenta una baja energía superficial, preferiblemente una energía superficial que a lo sumo es 20% mayor que la energía superficial del grafito.
- 50 10.- Artículo de vidrio o vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como lubricante sólido están contenidas partículas de grafito, de las que el 90% tiene una longitud máxima en sección transversal preferentemente menor que 6 a 19 µm y/o porque están contenidas partículas de nitruro de boro con un tamaño medio de partículas entre 1 y 100 µm, preferiblemente entre 3 y 20 µm.
- 55 11.- Artículo de vidrio o vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los pigmentos en forma de plaquitas presentan un distribución bimodal de las secciones transversales mayores en

promedio, encontrándose preferiblemente los máximos en el intervalo de secciones transversales inferior y superior utilizado.

- 5 12.- Artículo (1) de vidrio o vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los pigmentos (6) en forma de plaquitas contienen plaquitas de mica y/o basadas en borosilicato y/o metálicas y/o escamas de vidrio, en particular plaquitas de mica y/o basadas en borosilicato y/o metálicas revestidas y/o escamas de vidrio y/o pigmentos en forma de plaquitas bonificados con  $TiO_2$  y/u óxido de cobalto y/u óxido de hierro.
- 10 13.- Artículo (1) de vidrio o vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa decorativa (5) está sellada con otra capa (11).
- 15 14.- Artículo (1) de vidrio o vitrocerámica según la reivindicación 13, caracterizado porque la capa de sellado comprende una capa de sol-gel endurecida con pigmentos en forma de plaquitas, lubricante sólido y materiales de carga, estando presentes las partículas de pigmentos en forma de plaquitas y los lubricantes sólidos en una relación de los porcentajes en peso en el intervalo de 10:1 a 1:1, preferiblemente de 5:1 a 1:1, de manera particularmente preferida de 3:1 a 1,5:1.
- 20 15.- Artículo de vidrio o vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa decorativa (5) contiene grafito como lubricante sólido y presenta una tonalidad gris que en el sistema de color CIELAB se encuentra en un intervalo que comprende los valores  $L = 85$  a  $30$ ,  $a = -8$  a  $+8$ ,  $b = -8$  a  $+8$ .

Fig. 1

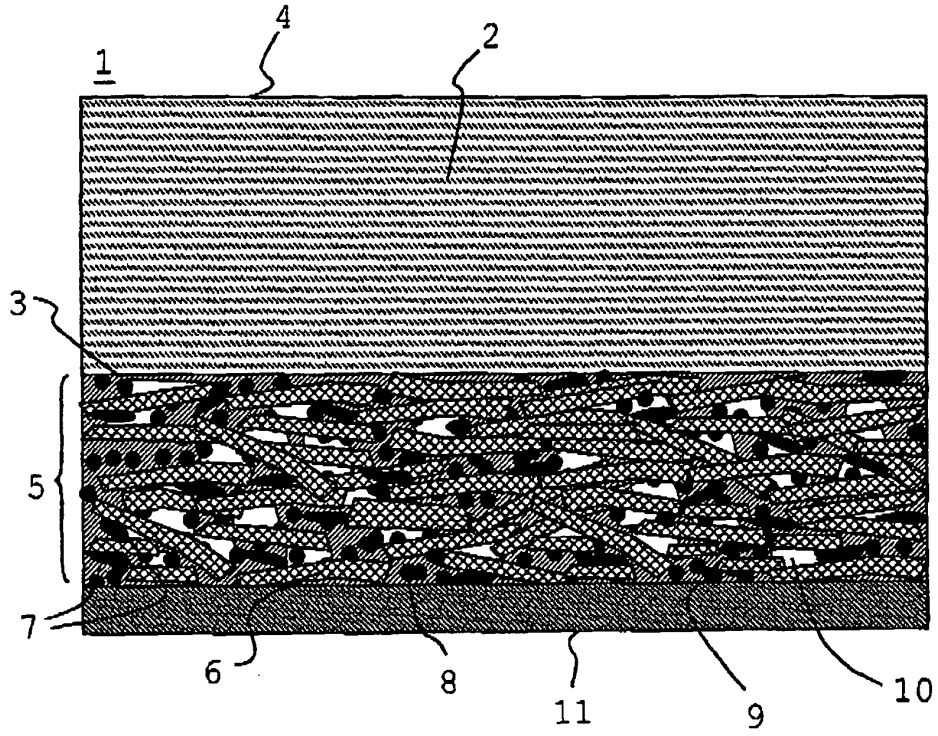


Fig. 2

