

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 498**

51 Int. Cl.:
C03C 17/245 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01)
C23C 16/453 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05802295 .5**
96 Fecha de presentación: **03.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1807371**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un objeto de vitrocerámica con un recubrimiento de barrera**

30 Prioridad:
03.11.2004 DE 102004053706

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.09.2012

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

72 Inventor/es:
**HENZE, Inka;
GUDGEL, Todd J.;
WEBER, Gerhard;
LUTHER, Veit;
SCHULTHEIS, Bernd y
GABEL, Falk**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 387 498 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

Procedimiento para la fabricación de un objeto de vitrocerámica con un recubrimiento de barrera.

La invención se refiere, en general, a la fabricación de recubrimientos, en particular la invención se refiere a la fabricación de objetos para capa de barrera o capa de bloqueo.

5 Los recubrimientos de barrera o de bloqueo de objetos se emplean, en general, para el sellado de superficies, en particular para la prevención o ralentización del paso de átomos y moléculas desde y hacia el entorno de la superficie. De manera correspondiente, son múltiples las aplicaciones de tales recubrimientos. Así, por ejemplo, en el envasado de productos alimenticios se emplean capas de barrera para conseguir un sellado lo más hermético posible de los productos alimenticios envasados y una prolongación de la estabilidad.

10 Para la fabricación de capas de bloqueo finas se emplean a veces procedimientos de separación en vacío o de baja presión, como deposición con plasma, vaporización o recubrimiento por pulverización catódica. Sin embargo, estos procedimientos son intensivos de costes en virtud de la evacuación necesaria. Además, estos procedimientos tampoco son adecuados para cualquier sustrato. Entre otras cosas, surgen dificultades en sustratos de formato grande, para los que deberían prepararse cámaras de vacío correspondientemente grandes. Tampoco los sustratos, que se desgasifican fuertemente en vacío o no han crecido durante la evacuación en virtud de cantidades de gases incluidas de la carga mecánica, se pueden recubrir, en general, con este procedimiento.

15 Por otra parte, los recubrimientos que se pueden fabricar con este procedimiento presentan ya efectos de barrera muy altos, incluso con espesores de capa muy reducidos en el intervalo de nanómetros o micrómetros.

20 Se conoce a partir del documento US 5.165.972 un recubrimiento de barrera sobre vidrio, con el que debe impedirse la migración de iones alcalinos desde la superficie de vidrio. El recubrimiento se genera por medio de pirólisis de un gas silano sobre la superficie de vidrio calentada a más de 600 °C en combinación con una conexión de donador de electrones en forma de gas, de manera que oxígeno de la superficie de vidrio está implicado en la formación de la capa. Sin embargo, este procedimiento requiere superficies de sustrato muy calientes y, por lo tanto, no es adecuado tampoco para una pluralidad de sustratos, que no son suficientemente estables a la temperatura.

25 Por lo tanto, existe una necesidad de poder utilizar recubrimientos de barrera con propiedades al menos comparables, también sin el empleo de instalaciones de recubrimiento en vacío y sin las limitaciones que resultan de ello o durante la pirólisis sobre superficies calientes en lo que se refiere a la selección de los materiales del sustrato y las dimensiones del sustrato.

30 El documento EP 1 148 036 A1 publica la modificación pirolítica a la llama de la superficie de un sustrato compacto, tiene como finalidad una mejora de las propiedades adhesivas entre este sustrato y otra capa aplicada sobre la superficie modificada, por ejemplo una capa de color. También aquí, el sustrato se calienta de manera ventajosa de 50 a 100 °C.

35 Las publicaciones DE 198 58 933 A1 y EP 0 842 908 A1 publican propiedades repelentes del agua y de la suciedad de capas que contienen SiO₂ separadas pirolíticamente a la llama, que se aplican sobre vidrios, con preferencia sobre cristales de ventanas y de automóviles.

En el documento DE 102 06 330 A1 se describen capas funcionales inorgánicas, en particular capas fluorescentes cerámicas, que son separadas con la ayuda de la pirólisis a la llama. La ventaja de las capas publicadas consiste en que presentan una resistencia mecánica alta frente a capas de polvo convencionales. Con este procedimiento también se pueden representar nuevas composiciones de materiales.

40 Se conoce a partir del documento DE 100 62 187 A1 un procedimiento para la sinterización cerámica del vidrio de partida de una vitrocerámica, en el que el vidrio verde se mezcla sobre una capa inferior de levitación a través de la alimentación de gas de levitación en un estado en suspensión y el vidrio verde se calienta en el estado en suspensión a través de una radiación IR hasta que se ha iniciado la sinterización cerámica deseada.

45 Con el procedimiento se evitan defectos superficiales sobre la vitrocerámica. No obstante, se prescinde de la sinterización cerámica habitualmente utilizada sobre una capa inferior, de manera que es necesaria una instalación especial de sinterización cerámica para la realización del procedimiento.

La invención se define por las características de la reivindicación 1. Las configuraciones y los desarrollos ventajosos son objeto de las reivindicaciones dependientes.

50 A diferencia del procedimiento conocido a partir de la publicación US 5.165.972, tiene lugar una hidrólisis de la unión que contiene metal ya en la llama. La llama puede cubrir el sustrato en este caso muy rápidamente, de manera que el sustrato sólo se calienta en una medida no esencial. En virtud de la hidrólisis en la llama se evita también en gran medida una modificación de la estequiometría de la superficie del sustrato a través de la incorporación de oxígeno,

como resulta a partir del procedimiento conocido por el documento US 5.165.972 con exclusión de oxígeno.

5 Por medio de la invención se pueden fabricar recubrimientos de barrera, que son, en sus propiedades de barrera, al menos comparables con las capas de barrera aplicadas por pulverización catódica o separadas por medio de recubrimiento a la llama. Pero a diferencia de estos procedimientos conocidos para la fabricación de capas de barrera, no es necesaria ninguna evacuación del entorno del sustrato a recubrir. Pero la evacuación necesaria para procedimientos de recubrimiento en vacío, como pulverización catódica, evaporación o separación de fases de vapor inducida por plasma, es un factor de coste esencial, que se puede suprimir en el recubrimiento de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención, por ejemplo, se pueden proveer también sustratos de superficie muy grande sin problemas con recubrimiento de barrera, que en otro caso deberían aplicarse en una instalación de recubrimiento en vacío de volumen correspondientemente grande y, por lo tanto, cara.

10 Las capas aplicadas o bien separadas de acuerdo con la invención por medio de pirólisis a la llama se diferencian de las capas separadas con procedimientos de separación en vacío, en general, ya porque las capas pirolíticas a la llama presentan grupos-OH. En particular, tales grupos hidroxilo se encuentran también en la superficie de la capa. De esta manera, se crea además de una estructura hermética para las propiedades de barrera, adicionalmente también una superficie con una alta energía superficial y grupos funcionales, que permiten una buena adhesión de otras moléculas. De manera correspondiente, las capas de acuerdo con la invención son adecuadas, entre otras cosas, al mismo tiempo todavía especialmente bien para un procesamiento siguiente, como por ejemplo para una aplicación de otros recubrimientos, que se adhieren especialmente bien sobre las capas de acuerdo con la invención.

20 Debido a la alta energía superficial, se genera, además, también una acción efectiva antiempañamiento. Esto se describe con mayor exactitud en la solicitud de patente alemana, presentada el mismo día que la presente invención, de la solicitante con el título "Procedimiento para la fabricación de un producto con recubrimiento anti-empañante, así como productos que se puede fabricar de acuerdo con el procedimiento", cuyas formas de realización constituyen también, en toda su extensión de la presente invención descrita aquí.

25 De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, se fabrica una capa que contiene silicato, aplicada mediante pirólisis a la llama. Una capa de este tipo se puede fabricar separando una capa que contiene silicato a través de hidrólisis de un compuesto de silicio en la llama. Compuestos de silicio adecuados para ello son, entre otros, hexametildisiloxano (HMDSO), hexametilsilazano (HMDSN), tetrametoxisilano, tetraetoxisilano.

30 Adicional o alternativamente, se pueden prestar propiedades funcionales ventajosas a la capa pirolítica a la llama o bien aplicada de forma pirolítica a la llama cuando la capa pirolítica a la llama contiene un óxido de al menos uno de los metales titanio, aluminio, circonio, estaño, indio, siendo hidrolizado durante la separación de la capa en la llama un compuesto de uno de los metales titanio, aluminio, circonio, estaño, indio. Estos óxidos metálicos pueden estar presentes también mezclados, también en composición con óxido de silicio o bien silicato en la capa pirolítica a la llama. A partir de mezclas de óxidos metálicos de este tipo se pueden generar, por ejemplo, capas muy duras y/o resistentes a la humedad y/o conductoras. Como mezcla se entiende en el sentido de la invención también una dotación. Así, por ejemplo, entre otras cosas, se puede dotar una capa pirolítica a la llama que contiene silicato con otro óxido metálico, por ejemplo uno o varios óxidos de los metales mencionados anteriormente, para obtener propiedades funcionales adicionales y/o mejorar las propiedades de barrera de la capa pirolítica a la llama. Así, por ejemplo, óxido de estaño es adecuado como capa reflectante de calor.

40 La capa pirolítica a la llama de acuerdo con la invención puede contener también un óxido metálico mezclado o dotado con otros materiales. Un ejemplo ventajoso para una capa separada pirolíticamente a la llama con propiedades funcionales adicionales es una capa pirolítica a la llama que contiene óxido de estaño, que está dotada con flúor y/o indio. Una capa de este tipo es adecuada, por ejemplo, por sus propiedades reflectantes térmicas, también para la reducción de la carga estática de superficies o como capa transparente conductora.

45 Diferentes óxidos separados pirolíticamente a la llama no sólo se pueden mezclar entre sí en una capa. De acuerdo con un desarrollo de la invención, también es concebible separar una capa pirolítica a la llama de varios estratos. A través de una estructura de varias capas o de varios estratos se pueden conseguir, entre otros, también efectos ópticos, como por ejemplo azogamiento o tratamiento anti-reflejos. Evidentemente, el procedimiento para la separación por medio de recubrimiento pirolítico a la llama se puede combinar también con otros procedimientos de recubrimiento, para obtener una capa funcional de varios estratos.

50 Incluso una capa de gradientes con composición variable continuamente en dirección perpendicular a la superficie se puede separada pirolíticamente en la llama de acuerdo con la invención. Las capas pirolíticas a la llama con una mezcla de diferentes óxidos se pueden separar a la llama, por ejemplo, a través de recubrimiento del sustrato con una llama y por medio de separación de una capa que contiene óxido metálico por medio de hidrólisis de varios compuestos que contienen metal. También la superficie se puede cubrir con llamas, a las que se alimentan en cada caso diferentes compuestos que contienen metal, para separar un recubrimiento pirolítico a la llama, que contiene diferentes óxidos. Este último procedimiento es adecuado especialmente también para la separación de capas

pirolíticas a la llama de varios estratos. Se puede conseguir un recubrimiento secuencial de la superficie, por ejemplo, por medio de varios quemadores dispuestos unos detrás de los otros, por delante de los cuales se mueve el sustrato y/o con los que se cubre el sustrato.

5 Se puede conseguir una combinación de propiedades a través de una mezcla de gases precursores sobre la llama o a través de varias llamas unas detrás de las otras, dispuestas con diferentes compuestos adecuados que contienen óxido metálico. A partir de mezclas de óxidos metálicos, por ejemplo con metales como Si, Ti, Al, Zr, Sn, In, Sb se pueden generar, por ejemplo, capas muy duras y/o resistentes a la humedad y/o conductoras.

10 Con preferencia, se utiliza, además, un gas combustible que contiene metano, propano o butano para la generación de la llama. Estos gases como gases combustibles son comparativamente económicos y generan temperaturas suficientes de la llama. La combustión se puede realizar en aire o por medio de oxígeno alimentado de forma separada.

15 Para conseguir una hidrólisis lo más completa posible del compuesto que contiene metal en la llama, se ha revelado, además, que es conveniente que se genere una llama con una parte oxidante y una parte reductora y se cubra el sustrato solamente con la parte oxidante. Otra medida consiste en utilizar un componente reductor, con preferencia gas combustible que contiene hidrógeno o monóxido de carbono para la generación de la llama.

Se ha mostrado sorprendentemente que ya capas pirolíticas a la llama muy finas presentan buenas propiedades de barrera. Así, por ejemplo, espesores de capa de un recubrimiento de barrera separado pirolíticamente a la llama de acuerdo con la invención de 1 a 100 nanómetros, con preferencia de 4 a 40 nanómetros, o incluso como máximo de 20 nanómetros, presentan efectos de barrera muy buenos.

20 Además, se muestra que con la separación pirolítica a la llama se puede generar una estructura superficial graneada con granos sobre la superficie de la capa separada con un diámetro, considerado en la vista en planta, de hasta máximo 80 nanómetros, con preferencia hasta máximo 60 nanómetros. En este caso, los granos están dispuestos sobre la superficie de una capa pirolítica a la llama hermética. En tal capa, como espesor de capa se entiende el espesor de capa de la capa hermética sin los granos dispuestos encima.

25 Una estructura de capas de este tipo se ha encontrado especialmente en una capa que contiene óxido de silicio. En este caso, no se excluye que también se encuentren sobre la superficie granos individuales con diámetros todavía mayores. Por ejemplo, se puede producir una aglomeración de varios granos, que pueden aparecer entonces, en determinadas circunstancias, como un grano individual. En cualquier caso, en las capas de acuerdo con la invención según esta forma de realización de la invención, más del 90 % de los granos detectable en el microscopio electrónico reticular con una ampliación de 200000 veces presentan un diámetro de hasta máximo 80 nanómetros, con preferencia, hasta máximo 60 nanómetros. En general, los granos presentan de manera predominante diámetros de hasta 40 nanómetros. También se pueden componer granos mayores con diámetros mayores reconocibles a partir de granos más pequeños aglomerados. Estas capas posibilitan, entre otras cosas, un recubrimiento especialmente bien adhesivo con otras capas, ya que a través de la estructura granular de una capa separada de este tipo se puede conseguir una superficie muy grande. Además, se puede reducir la sensibilidad contra un arañazo.

40 De acuerdo con una forma de realización de la invención, está previsto proveer un sustrato de vidrio o de vitrocerámica con el recubrimiento pirolítico a la llama. Aunque el vidrio o la vitrocerámica presentan por sí mismos, en general, ya buenas propiedades de barrera, un recubrimiento de barrera adicional de acuerdo con la invención puede mejor, sin embargo, de una manera sorprendente las propiedades del producto. Como recubrimiento de barrera sobre vidrio o vitrocerámica es especialmente posible prevenir la difusión de iones o moléculas desde o en el sustrato. Por ejemplo, durante la atemperación o, en general, durante un calentamiento del sustrato se puede producir una difusión no deseada de componentes del sustrato desde el sustrato o también desde componentes de otros recubrimientos aplicados encima. Así, por ejemplo, el recubrimiento de barrera de acuerdo con la invención puede servir para prevenir durante la cocción de la pintura decorativa sobre el sustrato la difusión de componentes de la pintura decorativa en el sustrato y a la inversa de componentes del vidrio o de la vitrocerámica. En este contexto, se ha mostrado de manera sorprendente que un recubrimiento pirolítico a la llama de acuerdo con la invención está en condiciones de prevenir una formación no deseada de aureola o de orla en los bordes de una decoración aplicada o cocida sobre el sustrato recubierto de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con esta forma de realización y los productos fabricados con él se describen, además, en la solicitud de patente alemana de la solicitante, presentada el mismo día que la presente solicitud con el título "Artículo de vitrocerámica con barrera a la difusión y procedimiento para la fabricación de un artículo de vitrocerámica con barrera a la difusión". Durante la cocción de la decoración se podría evitar una formación de aureola alrededor de la decoración incluso todavía con un espesor de capa de la capa pirolítica a la llama de sólo aproximadamente 10 nanómetros.

55 Otra aplicación es la protección contra la corrosión de artículos de vitrocerámica frente a gases agresivos y/o productos de combustión. Por lo tanto, la invención es adecuada de una manera excelente para campos de cocción de vitrocerámica calentados con gas, que están especialmente expuestos a un contacto directo con gases de

combustión que contienen azufre.

Una aplicación especialmente ventajosa es también el recubrimiento de cristales ignífugos de vitrocerámica. Tales cristales de observación se emplean, por ejemplo, como cristales de observación de chimeneas, cristales de observación de quemadores o cristales de observación de hornos. Pero la vitrocerámica se puede corroer a través de los óxidos de azufre liberados durante la combustión de madera o de combustibles fósiles, como gas natural o petróleo. El recubrimiento pirolítico a la llama de acuerdo con la invención puede impedir o al menos retardar aquí la corrosión de la vitrocerámica a través de óxidos de azufre.

La capa pirolítica a la llama de acuerdo con la invención sirve en la fabricación de vitrocerámica como capa deslizante para la prevención de una adhesión de un vidrio de partida sobre una capa inferior de sinterización cerámica durante la sinterización cerámica o para la prevención de arañazos y daños en el tratamiento del sustrato de vidrio antes de la sinterización cerámica. A tal fin, está previsto que la capa que contiene óxido metálico sea aplicada antes de la sinterización cerámica sobre al menos un lado de un sustrato de vidrio de partida, el sustrato de vidrio de partida sea colocado con el lado recubierto sobre una capa de base de sinterización cerámica y entonces será sinterizada cerámicamente. Puesto que el vidrio de partida se reblandece mucho a las temperaturas empleadas durante la sinterización cerámica, se puede producir una adhesión en la capa de base de sinterización cerámica. Puesto que el vidrio de partida se retrae, además, durante la sinterización cerámica, se producen entonces daños durante el desprendimiento provocado por el proceso de retracción desde la capa de base. Estos daños conducen a una resistencia reducida de la vitrocerámica. Para evitar daños más profundos y una adhesión de una superficie grande, se utiliza, por lo tanto, en general, un vidrio de partida con un lado moteado para la sinterización cerámica, que se coloca entonces sobre la capa de base de sinterización cerámica. Pero con un recubrimiento pirolítico a la llama de acuerdo con la invención, que actúa como capa deslizante, también es posible utilizar sustratos de vidrio de partida lisos por ambos lados y de una manera correspondiente también obtener una placa de vitrocerámica lisa por ambos lados.

En general, una capa de bloqueo o de barrera pirolítica a la llama de este tipo provoca también un sellado de una superficie del sustrato o superficie de la capa contra interacción con componentes de evaporación y/o partículas desde un "entorno de atemperación" por lo tanto, en el caso de un empleo del objeto a altas temperaturas. A tales condiciones están expuestos especialmente objetos de vitrocerámica, como por ejemplo campos de cocción, cristales de hornos de cocción, cristales de observación de chimeneas, de hornos o de quemadores.

Un desarrollo de la invención prevé que al gas combustible se añade un compuesto orgánico metálico, que a través de hidrólisis da como resultado un óxido conductor o semiconductor. De esta manera se puede generar una capa pirolítica a la llama, que contiene un óxido conductor o semiconductor. Tales capas, por ejemplo en forma de una capa de óxido de silicato o bien de óxido de silicio, que contiene un óxido semiconductor o conductor, pueden servir, adicionalmente a una acción de barrera, también para la prevención de cargas estáticas. Por ejemplo, se puede separar una capa pirolítica a la llama, que contiene óxido de estaño. A tal fin, se puede añadir al gas combustible de manera correspondiente un compuesto que contiene estaño, por ejemplo cloruro de estaño o una sustancia orgánica que contiene estaño.

Las propiedades y posibilidades de aplicación de objetos que se pueden fabricar de acuerdo con la invención se pueden ampliar también de manera ventajosa a través de otras capas funcionales. Así, por ejemplo, de manera ventajosa se puede aplicar al menos otra capa funcional que presenta al menos una de las propiedades – conductora de electricidad, - reflectante de infrarrojos, - protección contra arañazos, - anti-reflejos, - azogamiento, - fotocatalítica, - colorante, - antimicrobiana. La capa funcional se puede aplicar sobre la capa de barrera pirolítica a la llama, o la capa de barrera pirolítica a la llama se puede aplicar sobre la otra capa funcional.

Otro ejemplo ventajoso para una capa funcional es una capa de óxido de indio y estaño. Tales cañas se emplean a veces como capas conductoras transparentes. En combinación con una capa conductora transparente de este tipo resulta, además, otra ventaja de la invención. El óxido de indio y cinc (ITO) muestra malas propiedades adhesivas, que se manifiestan tanto en una mala adhesión del ITO sobre el sustrato como también en una mala adhesión de capas aplicadas sobre una capa de ITO. Debido a la propiedad de la capa pirolítica a la llama de acuerdo con la invención de proporcionar una buena adhesión, en virtud de los grupos hidroxilo presentes, el recubrimiento de barrera pirolítica a la llama puede servir al mismo tiempo como adhesivo para la capa de ITO. Si se separa una capa de barrera pirolítica a la llama antes de la capa ITO sobre el sustrato, entonces resulta una adherencia mejorada de la capa de ITO aplicada encima. De la misma manera se puede conseguir una adherencia mejorada de las capas siguientes sobre un sustrato recubierto con ITO, cuando previamente se separa una capa de barrera pirolítica a la llama como adhesivo.

Otra forma de realización de la invención prevé que el sustrato sea recubierto con un recubrimiento hidrófobo. De acuerdo con un desarrollo preferido, a tal fin se utiliza una capa que contiene silicato con un componente hidrófobo, en particular un compuesto de flúor, con preferencia fluoralkilsilano. En particular, se ha revelado también aquí que es especialmente ventajoso que el recubrimiento hidrófobo sea aplicado sobre el recubrimiento pirolítico a la llama. Una disposición de capas de este tipo conduce a capas hidrófobas especialmente resistentes. Tales recubrimientos

pueden crear, por ejemplo, superficies que se pueden limpiar fácilmente y se describen, además, en la solicitud PCT de la solicitante, presentada en mismo día que la presente solicitud con el título "Objeto con superficie que se puede limpiar fácilmente y procedimiento para su fabricación".

5 La aplicación del recubrimiento hidrófobo comprende de acuerdo con ello, en un desarrollo, también, la aplicación de un sol-gel que contiene silicato sobre la capa pirolítica a la llama, de manera que el sol-gel contiene un componente hidrófobo, en particular un compuesto de flúor, con preferencia fluoralkilsilano.

La invención se puede utilizar para la fabricación de una pluralidad de productos, de propiedades mejoradas para las capas de barrera o capas deslizantes del producto. Por ejemplo, un objeto de acuerdo con la invención puede ser

- un cristal de horno de cocción, o
- 10 - un campo de cocción de vitrocerámica.

A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de ejemplos de realización y con referencia a los dibujos, en los que los elementos iguales y similares están provistos con los mismos signos de referencia y las características de diferentes ejemplos de realización se pueden combinar entre sí. En este caso:

15 La figura 1 muestra una disposición y un procedimiento de acuerdo con un ejemplo de realización para la fabricación de un objeto recubierto pirolítico a la llama de acuerdo con la invención.

La figura 2 muestra la fabricación de una placa de vitrocerámica con recubrimiento pirolítico a la llama de acuerdo con la invención.

La figura 3 muestra una placa de vitrocerámica decorada con recubrimiento de barrera pirolítica a la llama de acuerdo con la invención.

20 La figura 4 muestra ejemplos de realización de un objeto de acuerdo con la invención con capa de óxido de indio y estaño y recubrimiento hidrófobo.

La figura 5 muestra un ejemplo de realización con recubrimiento pirolítico de varias capas.

La figura 6 muestra un horno de chimenea con cristal de observación de horno recubierto de acuerdo con la invención.

25 Las figuras 7 y 8 muestran tomas registradas con el microscopio electrónico reticular de una capa de barrera separada pirolíticamente a la llama.

30 La figura 1 muestra una disposición con la que se puede fabricar de acuerdo con la invención un objeto con recubrimiento de barrera pirolítico a la llama. La fabricación de objetos de acuerdo con la invención con un recubrimiento de barrera sobre un sustrato se basa en que al menos una zona de la superficie del sustrato es barrida con una llama y se separa una capa que contiene óxido metálico por medio de hidrólisis de un compuesto que contiene metal en la llama, mientras la llama barre la zona del sustrato.

35 Para la fabricación del objeto se prepara un sustrato de vidrio plano en forma de cristal. Como sustrato 1 se puede utilizar, en el ejemplo de realización mostrado en la figura 1, un cristal de vidrio flotante, cristal laminado o estirado, que se fabrica a través de separación de una sección desde una cinta de vidrio flotante y/o laminada fabricada de forma continua.

Para la separación de la capa 5 pirolítica a la llama que contiene óxido de metal se cubre el lado 11 del sustrato 1 en forma de cristal, en este ejemplo plano, entonces con llamas 22, siendo conducido el sustrato por delante de una batería de quemadores 20 con quemadores 21, que generan las llamas 22. Evidentemente, también es posible mover la batería de quemadores 20 en lugar de o adicionalmente al movimiento del sustrato 1.

40 El óxido de metal de la capa 5 pirolítica a la llama puede ser especialmente óxido de silicio o bien silicato o puede comprender silicato o bien óxido de silicato. A tal fin, se alimenta a las llamas un compuesto de silicio. Con preferencia la alimentación se realiza por medio de mezcla de un compuesto de silicio en forma de gas o evaporable. Como gas combustible se emplea con preferencia un gas con uno o varios de los componentes hidrógeno, metano, propano, butano. La combustión se realiza en aire. De manera alternativa o adicional, se puede alimentar también oxígeno.

45 A través de la hidrólisis del compuesto de silicio en las llamas 21 se separa sobre el sustrato 1 entonces una capa 5 pirolítica a la llama que contiene silicato. Como compuesto de silicio se puede alimentar a la llama especialmente hexametildisiloxano (HMDSO), hexametilsilazano (HMDSN) y/o tetraetoxisilano. Con preferencia se emplean silanos, como tetraetoxisilano.

De manera alternativa o adicional –en función de las propiedades funcionales que deba obtener la capa 5, se pueden añadir a las llamas 22 también uno o varios compuestos con los metales titanio, aluminio, circonio, estaño, indio, para obtener óxidos metálicos a través de hidrólisis de estos compuestos. De esta manera, se pueden separar también óxidos mixtos, que están dotados con uno o varios óxidos de los metales titanio, aluminio, circonio, estaño indio.

El recubrimiento con diferentes óxidos se puede realizar también de forma secuencial. A tal fin se puede barrer el sustrato 1 varias veces con las llamas 22 de la batería de quemadores 20, añadiendo e hidrolizando en cada caso otros compuestos que contienen metal. También se pueden disponer para ello varias baterías de quemadores unas detrás de las otras, hidrolizando diferentes óxidos metálicos en los quemadores respectivos de las baterías de quemadores.

En el recubrimiento se ha mostrado, además, que es ventajoso generar llamas con una parte oxidante y una parte reductora y barrer el sustrato solamente con la parte oxidante. De esta manera se consigue una hidrólisis lo más completa posible y se evita la incorporación de ingredientes del gas combustible quemados de forma incompleta, como por ejemplo de hidrocarburos. También se pueden añadir al gas combustible, componentes reductores para el apoyo de la hidrólisis, como hidrógeno o monóxido de carbono.

Los parámetros de recubrimiento relevantes para el espesor de la capa 5, como entre otros la composición del gas combustible con compuesto de silicio y la velocidad de la conducción del sustrato 1 por delante de las llamas 22 se ajustan de tal manera que la capa pirolítica a la llama 5 presenta un espesor de capa de 1 a 100 nanómetros, con preferencia de 4 a 10 nanómetros, de manera especialmente preferida como máximo 20 nanómetros. Incluso con espesores de capa inferiores a 20 nanómetros se puede conseguir en muchos casos todavía un efecto de barrera suficiente de la capa 5.

La capa 5 pirolítica a la llama de acuerdo con la invención puede mejorar, además, la resistencia al impacto. Si se aplica la capa 5 de acuerdo con la invención antes de la sinterización cerámica del vidrio de partida, entonces se puede evitar la adhesión de la placa de vidrio durante la sinterización cerámica sobre la capa inferior de sinterización cerámica. Con ello se evitan también arañazos, que se producen a través de adhesión, retracción o desprendimiento causado con ello de la placa muy blanda durante la sinterización cerámica desde la capa de base. Puesto que estos arañazos reducen la resistencia al impacto de la placa sinterizada cerámica acabada, se puede conseguir una resistencia mejorada.

La figura 2 muestra a tal fin la fabricación de una placa de vitrocerámica de acuerdo con una forma de realización de la invención. De acuerdo con la invención, se aplica en este caso la capa que contiene óxido metálico antes de la sinterización cerámica sobre al menos un lado 11, 12 de un sustrato de vidrio de partida 1. En el ejemplo de realización representado en la figura 2, el sustrato de vidrio de partida 1 ha sido recubierto por ambos lados sobre los lados 11, 12. A continuación se coloca el sustrato de vidrio de partida 1 con el lado 12 recubierto sobre una capa inferior de sinterización cerámica 16 y entonces se sinteriza cerámicamente en un horno de sinterización cerámica 17. Puesto que se evita una adhesión del sustrato 1 en la capa inferior 16, tampoco es necesario ya utilizar un sustrato moteado 1 sobre el lado de apoyo – el lado 12 en el ejemplo de realización representado. En su lugar, la invención permite de manera ventajosa utilizar un sustrato de vidrio de partida 1 no moteado, es decir, liso por ambos lados y de esta manera fabricar placas de vitrocerámica lisas por ambos lados sin un perjuicio esencial de la resistencia.

Si se recubre, como en el sustrato 1 mostrado en la figura 2, también el lado 12 opuesto al lado 11 con una capa 5 pirolítica a la llama, resultan, además, todavía otras ventajas de la invención. Si se provee el lado inferior de la placa de vitrocerámica con una capa pirolítica a la llama de acuerdo con la invención, entonces ésta puede proteger de manera ventajosa también la vitrocerámica contra la penetración de residuos agresivos de la combustión y contra un daño de la placa a largo plazo implicado con ello, como aparecen en campos de cocción de vitrocerámica calentados con gas.

La figura 3 muestra una aplicación para un sustrato de este tipo provisto con un recubrimiento de barrera pirolítico a la llama. En el objeto 2 representado en la figura 3 se trata de una placa vitrocerámica, como especialmente un campo de cocción 200 con una decoración 9.

Para la fabricación de un producto de este tipo se aplica pintura decorativa cerámica estructurada sobre un sustrato de vidrio 1 recubierto pirolítico a la llama, en el que el recubrimiento con el sustrato pirolítico a la llama se realiza con se explica con la ayuda de la figura 1. El patrón decorativo comprende en este ejemplo un patrón en forma de delimitaciones circulares del campo de cocción 91 y un logo del fabricante 92. La aplicación de la pintura decorativa 9 con los patrones 91, 92 sobre la capa 5 se puede realizar, por ejemplo, por medio de impresión con tamiz de seda.

A continuación se sinteriza cerámicamente el sustrato 1, siendo realizada al mismo tiempo a través de la sinterización cerámica la cocción de la pintura decorativa. Durante la cocción de la decoración se ha mostrado que una difusión de componentes de la pintura decorativa y/o de los componentes del sustrato de vidrio conduce a una formación antiestética de aureola o de orla a lo largo de los bordes de las estructuras decorativas 91, 92. Aquí de

una manera extraordinariamente sorprendente, un recubrimiento de barrer pirolítico a la llama que se puede aplicar de una manera favorable puede suprimir la difusión y con ello evitar la formación de aureola no deseada. En virtud de los grupos hidroxilo presentes en la capa 5 o en su superficie se consigue, además, una adhesión mejorada y una estabilidad elevada con ello de la decoración 9.

5 A través de la capa 5 pirolítica a la llama se consigue, además, una superficie más lisa de la capa vitrocerámica y se cierran los poros presentes en la placa, en particular hasta un tamaño de los poros de 5 nanómetros. Esto impide también durante la utilización a largo plazo una penetración de residuos, por ejemplo a través de restos de comida quemados.

10 Otras aplicaciones de una capa de bloqueo o de barrera pirolítica a la llama sobre vidrio son, por ejemplo, cristales de hornos de cocción. En recipientes farmacéuticos, el recubrimiento pirolítico a la llama permite también la utilización de tipos de vidrio, en los que en otro caso se puede producir una salida de ingredientes del vidrio, como especialmente de iones alcalinos y con ello se puede producir una contaminación de los medicamentos envasados.

15 Al gas combustible se puede añadir también un compuesto que contiene metal, por ejemplo un compuesto orgánico metálico, que produce a través de hidrólisis un óxido conductor o semiconductor. Con ello se puede separar, entre otras cosas, también un recubrimiento de barrera 5 pirolítico a la llama, que contiene un óxido conductor o semiconductor. De esta manera, se pueden prestar a la capa 5 adicionalmente propiedades antiestáticas. Para fabricar una capa de este tipo, se puede alimentar a la llama, por ejemplo, como adición a un compuesto de silicio un compuesto de estaño, de manera que la capa pirolítica a la llama contiene, además de óxido de silicio, también óxido de estaño.

20 Con la ayuda de la figura 4 se explican otros dos ejemplos de realización de objetos 2 fabricados de acuerdo con la invención 2. En los dos ejemplos se ha separado en primer lugar sobre un lado 11 de un sustrato 1 una capa de barrera 5 pirolítica a la llama que contiene silicato a través de flameado del lado 11 con una o varias llamas e hidrólisis de un compuesto de silicio, con preferencia de un silano en la llama.

25 De acuerdo con un primer ejemplo de realización, sobre esta capa 5 se ha separado una capa de óxido de indio y cinc 13. La separación de esta capa 13 se puede realizar, por ejemplo, a través de pulverización catódica. Además de una acción de barrera en virtud de la estructura hermética de la capa 5 se consigue adicionalmente una mejora de las propiedades adhesivas de la capa de ITO 13, puesto que la capa 5 presenta en su superficie unos grupos hidroxilo, con lo que se consigue una buena adhesión a la capa de ITO. Además, es concebible separar también la capa de óxido de indio y cinc 13 de forma pirolítica a la llama. A tal fin, se puede barrer el lado 11 del sustrato 1 secuencialmente con llamas, de manera que se añade la capa 5 que contiene silicato a través de la adición de un compuesto de silicio, por ejemplo un silano, a la llama y entonces se separa la capa de óxido de indio y cinc a través de barrido con una u otras capas más, a las que se añaden compuestos de indio y de estaño. De esta manera, se obtiene de forma correspondiente un recubrimiento pirolítico a la llama de varias capas. Una alternativa a una capa 30 13 de este tipo es una capa de óxido de estaño dotada con flúor, que se puede fabricar de la misma manera de forma pirolítica a la llama a través de hidrólisis de compuestos de estaño y de flúor.

35 De acuerdo con otro ejemplo de realización, se aplica sobre la capa 5 pirolítica a la llama un recubrimiento hidrófobo. A tal fin, en el ejemplo de realización representado en la figura 4, se aplica un sol-gel que contiene silicato con un componente hidrófobo, que forma entonces una capa hidrófoba 15. Con preferencia, como componente hidrófobo se utiliza un fluoralquilsilano, que se mezcla con el sol-gel. Además del efecto barrera se provoca también a través de la 40 capa 5 pirolítica a la llama una mejora ventajosa de la adhesión de la capa de sol-gel hidrófoba, de manera que esta capa es especialmente estable. Un sistema de capas de este tipo es adecuado, por ejemplo, para prestar a un objeto de acuerdo con la invención propiedades repelentes de la suciedad y, por lo tanto, una facilidad de limpieza.

45 En lugar o adicionalmente a la capa hidrófoba 15 y/o a la capa de ITO 13 se pueden aplicar también otras capas funcionales. Por ejemplo, se puede aplicar una capa de óxido de estaño reflectante de infrarrojos, o una capa dura de protección contra los arañazos, capas de interferencia, como por ejemplo un recubrimiento anti-reflexivo, una capa de sellado, una capa efectiva fotocatalíticamente – por ejemplo, una capa que contiene óxido de titanio y/o una capa colorante.

50 La figura 5 muestra otro ejemplo de realización con capa 5 pirolítica a la llama de varios estratos. En este ejemplo de realización, ha sido separada una capa 5 pirolítica a la llama con las capas 51 – 56 a través de barrido secuencial con llamas, a las que se han añadido de forma alterna diferentes compuestos que contienen metal. La capa alterna generada de esta manera puede actuar, entre otras cosas, como sistema de capas de interferencia y se puede fabricar de esta manera con efecto de azogamiento, anti-reflectante y/o colorante. Por ejemplo, a tal fin se pueden fabricar de forma secuencial capas que contienen silicato y capas que contienen óxido de titanio a través de la adición de silano y de cloruro de titanio de forma pirolítica a la llama.

55 La figura 6 muestra otro ejemplo de un producto con un sustrato recubierto de acuerdo con la invención. Un horno de chimenea 70 presenta un sustrato de vitrocerámica 1 como cristal de observación de la chimenea 72. El lado interior del sustrato 1 o bien del cristal de observación de la chimenea 72 se recubre en este caso de acuerdo con la

5 invención, como se representa por ejemplo con la ayuda de la figura 1, con una capa 6 pirolítica a la llama que contiene óxido de silicio, a través de barrido con una llama, a la que se alimenta un compuesto de silicio. La capa 5 que contiene óxido de silicio sirve aquí como barrera a la difusión o capa de bloqueo, para impedir o al menos retardar la penetración de productos de la combustión en el cristal de observación de la chimenea 72. En particular, en la combustión de productos de combustión que contienen azufre – madera o combustibles fósiles, como gas natural o petróleo- se llega a la formación de óxidos de azufre, que pueden corroer la vitrocerámica del cristal de observación 72.

10 En las figuras 7 y 8 se representan tomas tomadas con el microscopio electrónico reticular de un sustrato de vitrocerámica recubierto con una capa separada pirolíticamente a la llama. En este caso, la figura 11 muestra la superficie recubierta en vista en planta superior y la figura 12 muestra una toma de un canto de rotura del sustrato recubierto. El aumento de esta toma se puede deducir con la ayuda de las barras de escala mostradas debajo de las figuras. La vista en planta superior mostrada en la figura 8 sobre la superficie de la capa pirolítica a la llama ha sido tomada con una tensión de aceleración de 5 kV con un aumento de 200000 veces. La imagen mostrada en la figura 9 ha sido tomada con una ampliación de 300000 veces igualmente con una tensión de aceleración de 5 kV.

15 Ambas figuras muestran que la superficie 50 de la capa 5 pirolítica a la llama presenta, en general, una estructura granular con granos 57 que contienen óxido de silicio. Más del 90 % de los granos que se pueden reconocer en las tomas presentan un diámetro inferior a 80 nanómetros, incluso inferior a 60 micrómetros, de manera preferida hasta 40 nanómetros. En virtud de esta estructura de capas de granos finos se consigue una superficie especialmente grande con estructura no llamativa óptimamente en virtud del tamaño reducido de los granos. La superficie grande en combinación con los grupos OH presentes en alta densidad al menos en el estado recién separado proporciona una adhesión especialmente buena de materiales aplicados posteriormente, como tal vez otras capas.

20 Es evidente para el técnico que la invención no está limitada a las formas de realización descritas anteriormente, sino que en su lugar se puede variar de muchas maneras. En particular, las características de las formas de realización ejemplares individuales se pueden combinar también entre sí.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la fabricación de un objeto de vitrocerámica (2) con un recubrimiento de barrera sobre un sustrato (1), en el que al menos una zona de la superficie del sustrato (1) es barrida con una llama y una capa (5) que contiene óxido metálico o silicato es separada por medio de hidrólisis con un compuesto que contiene metal o un compuesto de silicio en la llama (22), mientras la llama (22) barre la zona del sustrato (1), caracterizado porque la capa (5) que contiene óxido de metal o silicato es aplicada, antes de la sinterización cerámica sobre al menos un lado (11, 12) de un sustrato de vidrio de partida (1), el sustrato de vidrio de partida (1) es aplicado con su lado recubierto sobre una capa inferior de sinterización cerámica (16) y luego es sinterizada cerámica.
- 10 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como compuesto de silicio al menos una de las sustancias
- hexametildisiloxano (HMDSO),
 - hexametilsilazano (HMDSN),
 - tetrametoxisilano,
 - tetraetoxisilano.
- 15 3.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la llama (22) se hidroliza un compuesto de uno de los metales titanio, aluminio, circonio, estaño, indio.
- 4.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato (1) es barrido con una llama (22) y se separada una capa (5) que contiene óxido de metal o silicato por medio de hidrólisis de varios compuestos que contienen metal en la llama (22).
- 20 5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie es barrida secuencialmente con una o varias llamas (22), a las que se alimentan, respectivamente, diferentes compuestos que contienen metal o silicio.
- 6.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se genera una llama (22) con una parte oxidante y una parte reductora y se barre el sustrato (1) solamente con la parte oxidante.
- 25 7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa (5) pirolítica a la llama es separada con un espesor de capa de 1 a 100 nanómetros, con preferencia de 4 a 40 nanómetros, de manera especialmente preferida como máximo con 20 nanómetros.
- 8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un gas combustible que contiene metano, propano o butano para la generación de la llama (22).
- 30 9.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un gas combustible, que contiene un componente reductor, con preferencia hidrógeno o monóxido de carbono, para la generación de la llama (22).
- 10.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre la capa (5) que contiene óxido de metal se aplica una pintura decorativa cerámica (9) y se cuece.
- 35 11.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade al gas combustible un compuesto orgánico de metal, que da como resultado a través de hidrólisis un óxido conductor o semiconductor.
- 12.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque sobre la capa (5) pirolítica a la llama se aplica un recubrimiento hidrófobo (15).
- 40 13.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque sobre la capa (5) pirolítica a la llama se aplica un sol-gel que contiene silicato con un componente hidrófobo, en particular un compuesto de flúor, con preferencia fluoralkilsilano.
- 45 14.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con la separación pirolítica a la llama se genera una estructura superficial de la capa (5) pirolítica a la llama que contiene con preferencia óxido de silicio con granos (57) dispuestos sobre la superficie de la capa con un diámetro de hasta 80 nanómetros, con preferencia hasta 60 nanómetros.

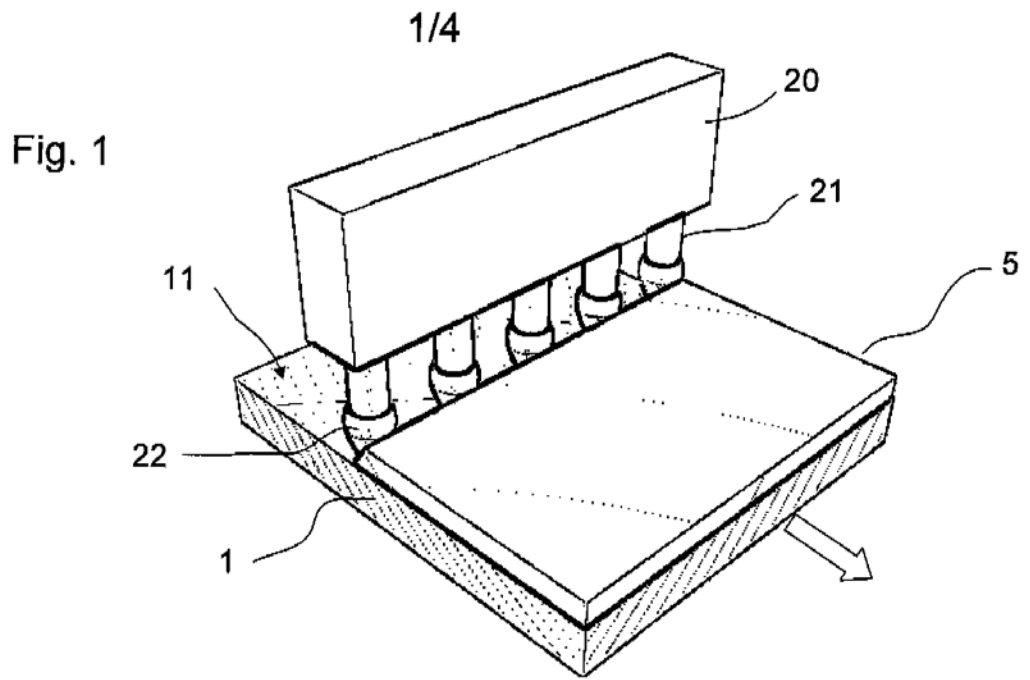
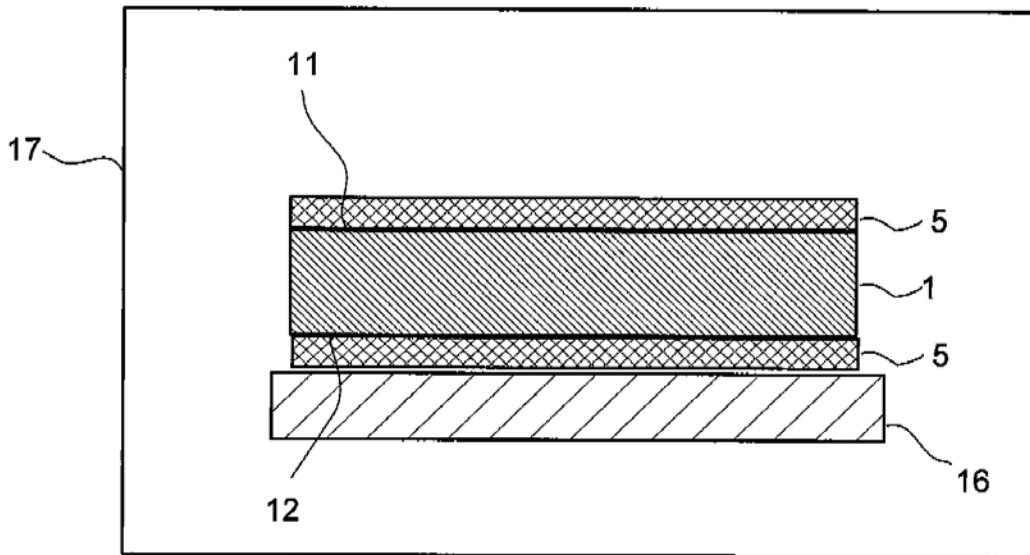
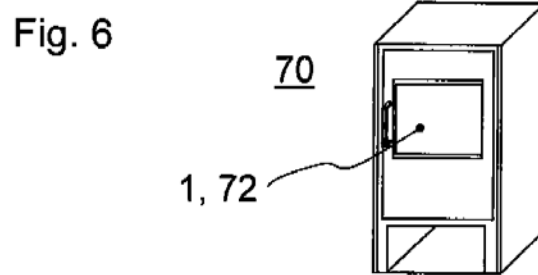
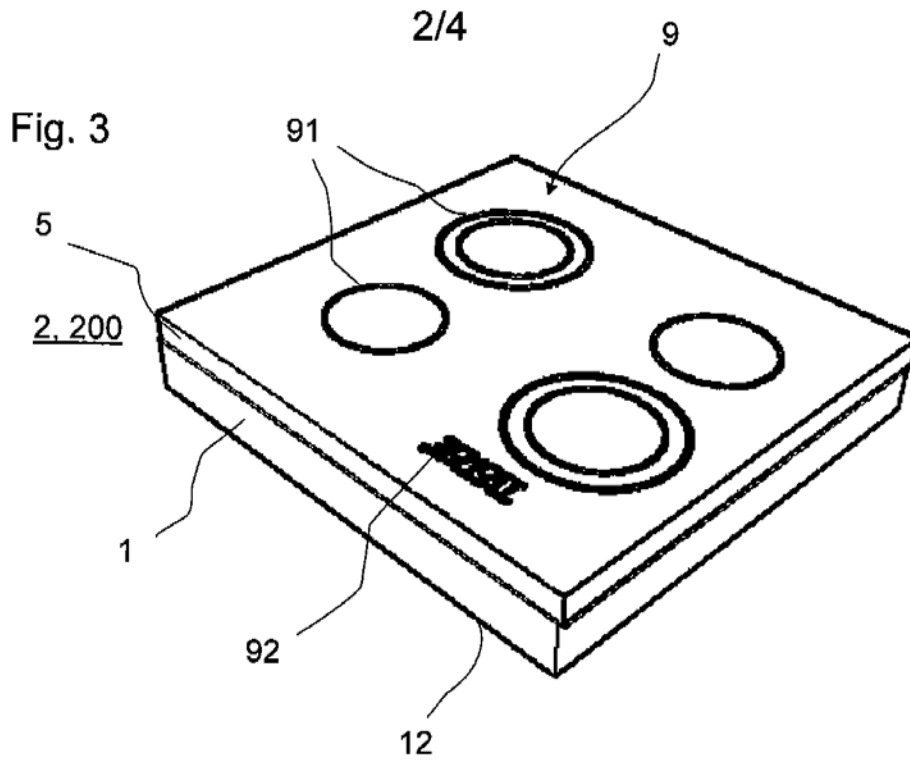


Fig. 2





3/4

Fig. 4

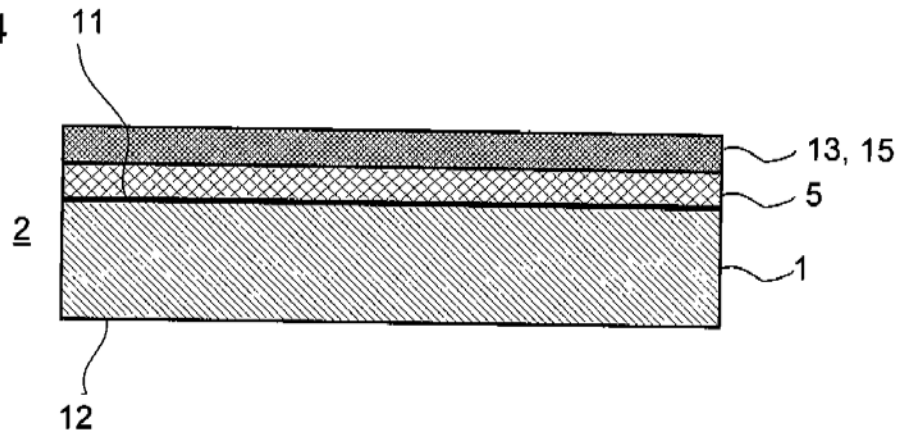
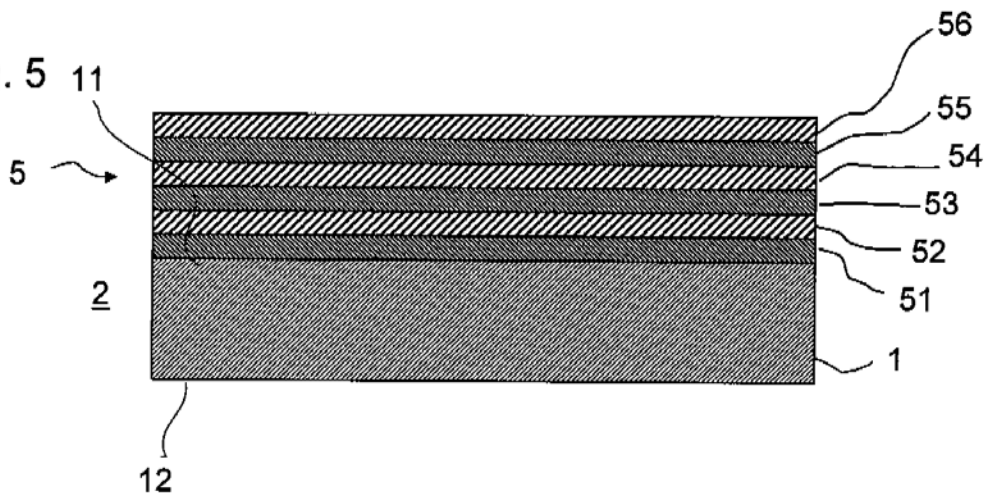


Fig. 5



4/4

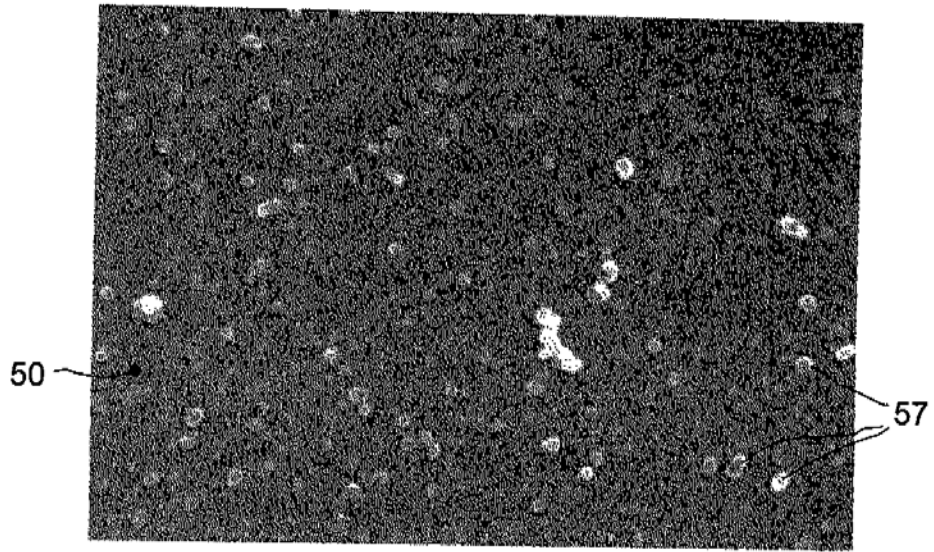


Fig. 7

200 nm

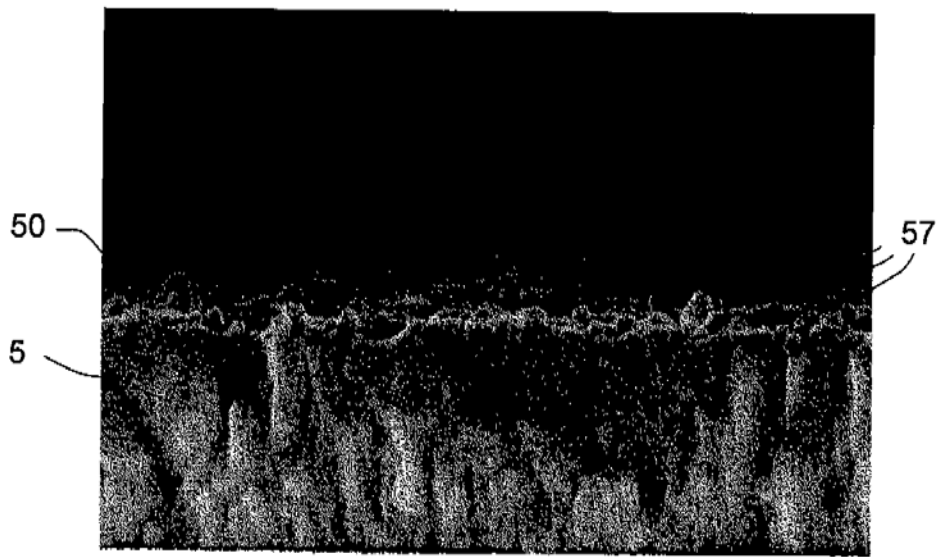


Fig. 8

200 nm