

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 219**

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 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2009 E 09008738 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2141134**

54 Título: **Capa de sellado para capas decorativas sobre artículos de material de vidrio o vitrocerámico**

30 Prioridad:

04.07.2008 DE 102008031426

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.06.2013

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (100.0%)
HATTENBERGSTRASSE 10
55122 MAINZ, DE**

72 Inventor/es:

**ANTON, ANDREA;
BOCKMEYER, MATTHIAS;
RÖMER-SCHEUERMANN, GABRIELE y
SCHMITT, HANS-JOACHIM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 409 219 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

Capa de sellado para capas decorativas sobre artículos de material de vidrio o vitrocerámico

El invento se refiere a una capa de sellado para capas decorativas sobre artículos de material de vidrio o vitrocerámico, que están sometidos a fuertes cargas térmicas y/o químicas y/o mecánicas, así como a un procedimiento para la producción de esta capa de sellado.

Los artículos de material de vidrio y en particular de material vitrocerámico se utilizan con frecuencia en unos entornos calientes, p.ej. como una parte componente de placas encimeras de cocción. Para los revestimientos decorativos utilizados, que comprenden una capa decorativa y una capa de sellado, se establecen a partir de esto unos altos requisitos en cuanto a la estabilidad térmica de los materiales. Al mismo tiempo, sin embargo, se deben tener en cuenta también otros factores, tales como por ejemplo la resistencia de adhesión y a los arañazos así como la estanqueidad contra el paso a su través de los fluidos y gases que pueden aparecer durante el uso del artículo, así como también contra los que aparecen de un modo condicionado por el sistema.

Los fabricantes de aparatos plantean unos requisitos especiales en cuanto a la resistencia al pegamiento del sistema de pegamento y de placa encimera de cocción, que también deben de ser cumplidos con un revestimiento decorativo de la cara inferior, que comprende una capa decorativa y una de sellado, de las placas encimeras de cocción; en particular, no se debe de llegar a un arranque del revestimiento de la cara inferior desde el sustrato.

Los componentes de aparatos del sistema electrónico incorporado en una placa encimera de cocción pueden rasparse o arañarse en la cara inferior del material vitrocerámico, es decir las superficies de cocción revestidas en la cara inferior, situadas directamente junto a la capa de sellado.

Además de esto, el revestimiento producido debe de ser estanco frente a sustancias líquidas y oleosas, tales como las que se presentan por ejemplo en alimentos. Sin embargo, también de un modo condicionado por el sistema, pueden aparecer determinadas sustancias que no deben de tener ningún efecto desfavorable sobre los artículos de material de vidrio o vitrocerámico revestidos. En este caso se piensa por ejemplo en unas placas encimeras de cocción de material vitrocerámico calentadas con gas, en cuyos casos los óxidos de azufre, que resultan conjuntamente con agua al realizarse la combustión del gas, se convertirían químicamente en un ácido, que puede atacar tanto al sustrato como también a la capa decorativa y a la de sellado.

Se conocen unos revestimientos decorativos sobre materiales de vidrio y vitrocerámicos, p.ej. para el empleo como revestimiento de la cara inferior, con o sin una capa de sellado. Por lo general, una primera capa generadora de color se aplica directamente sobre los artículos transparentes y no teñidos en su volumen, del artículo de material de vidrio o vitrocerámico. Esta primera capa tiene por regla general una cierta resistencia de adhesión y a los arañazos. En particular, la estanqueidad contra el paso a su través de medios líquidos o gaseosos no es suficiente, sin embargo, en la mayor parte de los casos, referida a los altos requisitos establecidos en la zona de las placas encimeras de cocción revestidas en la cara inferior. Por lo tanto, se escoge con frecuencia una estructura de dos capas, siendo provisto el revestimiento decorativo todavía con una capa de sellado.

A partir del documento de patente europea **EP 0729442** se conoce un procedimiento para la producción de capas funcionales de tipo vítreo, preferiblemente coloreadas o teñidas con coloides sobre sustratos. Las capas funcionales de tipo vítreo se producen por hidrólisis y condensación, p.ej. sobre la base de un procedimiento del tipo de sol-gel. a partir de silanos y organosilanos hidrolizables y de compuestos opcionales de elementos formadores de vidrio, así como unos compuestos portadores de funciones, dispersos molecularmente, o con un tamaño a la escala de los nanómetros. Como elementos generadores de color se mencionan colorantes y pigmentos estables térmicamente, óxidos metálicos o no metálicos, iones metálicos coloreadores, coloides de metales o de compuestos metálicos e iones de metales, que reaccionan en unas condiciones de reducción para dar coloides metálicos. El revestimiento a base de una mezcla de estos componentes es aplicado sobre un sustrato y consolidado térmicamente para dar una capa vítrea. La cantidad del compuesto portador de funciones, en cada caso añadido, se ajusta en tal caso a las propiedades funcionales deseadas del revestimiento que se ha de producir, p.ej. a la deseada intensidad cromática u opacidad. Con este procedimiento se pueden producir unos revestimientos exentos de grietas con una alta estabilidad térmica, mecánica y química sobre superficies de metales, de vidrio y de materiales cerámicos.

No se da ningún dato específico acerca de la resistencia de adhesión, de la resistencia a los arañazos y en particular de la estanqueidad de las capas vítreas producidas, aparte de la siguiente declaración, no expuesta con mayor detalle: "La posibilidad de la consolidación térmica a unas temperaturas relativamente altas permite la producción de unos revestimientos exentos de grietas con una alta estabilidad térmica, mecánica y química sobre superficies de metales, de vidrio y de materiales cerámicos" (columna 2 líneas 25-29). La estanqueidad de la capa decorativa o respectivamente de la capa de sellado es, p.ej. en el caso de una utilización como revestimiento de la cara inferior de placas encimeras de cocción de material vitrocerámico, un criterio importante para los fabricantes de

este artículo, puesto que una estanqueidad defectuosa puede provocar durante el uso unas modificaciones ópticas hasta llegar a unos daños en el sustrato de material de vidrio o vitrocerámico.

5 El documento **EP 1218202** describe un procedimiento para la producción de sustratos impresos, en el que una pasta de impresión es aplicada según una imagen sobre un sustrato y es consolidada mediante un tratamiento térmico (de manera preferida a unas temperaturas comprendidas entre 400 y 800°C). Este procedimiento es apropiado para la producción de pastas de impresión conductoras, en particular pastas de impresión por serigrafía conductoras, para la impresión de sustratos con componentes conductores tales como p.ej. pistas de conductores o circuitos impresos. La pasta de impresión comprende un condensado formador de una matriz, obtenido según el procedimiento del tipo de sol-gel, constituido sobre la base de poliorganosiloxanos y de uno o varios materiales de carga coloreadores, luminiscentes, conductores y activos catalíticamente. Como sustratos se pueden emplear unos arbitrarios materiales estables frente al calor, preferiblemente un material cerámico, vitrocerámico o de vidrio.

15 La petición de unos materiales estables térmicamente está subordinada al tratamiento térmico en el transcurso del procedimiento. No se da ningún dato acerca de cómo se comportan las capas producidas según el procedimiento conforme al invento en el caso de una carga térmica alta y duradera, tal como aparece por ejemplo en el caso de revestimientos de la cara inferior de placas encimeras de cocción.

La cantidad de los materiales de carga coloreadores, luminiscentes y/o activos catalíticamente se ajusta a las deseadas propiedades funcionales del revestimiento, p.ej. la deseada intensidad cromática; no se mencionan unos criterios sobre la resistencia de adhesión, la resistencia a los arañazos y en particular sobre la estanqueidad. La capa decorativa no está provista de una capa selladora.

20 El documento de patente alemana **DE 10355160** se refiere a una placa encimera de material de vidrio o vitrocerámico transparente, no teñida en su masa, que durante el funcionamiento está sometida a altas cargas térmicas y que tiene por toda la superficie o parcialmente un revestimiento opaco, coloreado y estable frente a altas temperaturas en forma de una estructura reticular orgánica/inorgánica provista de pigmentos generadores de color. En este caso la estructura reticular inorgánica es formada preferiblemente mediante una capa del tipo de sol-gel en la que los pigmentos cromáticos y las partículas del material de carga se incorporan en una relación cuantitativa previamente establecida. La relación de mezcla del pigmento y del sol es usualmente de 1:1, referida al peso; en el caso de unos pigmentos bien cubrientes, la proporción se puede reducir a 20 % en peso.

En los Ejemplos de realización se mencionan como pigmentos posibles unos pigmentos basados en espinelas, unos pigmentos oxidicos y unos pigmentos basados en zirconio, pero también unos pigmentos brillantes.

30 La mezcla obtenida es aplicada como revestimiento coloreado sobre la placa de material de vidrio o vitrocerámico y es curada en horno en unas condiciones térmicas que no conducen a ninguna reacción de fusión incipiente entre la capa coloreada y la superficie revestida, es decir a unas temperaturas comparativamente bajas. Sobre la superficie de la capa decorativa producida se aplica de manera preferida todavía una capa de sellado exterior, impermeable a las grasas y al agua.

35 Las capas producidas según el procedimiento conforme al invento deben de tener, incluso a unas temperaturas que aparecen durante el funcionamiento permanente de una superficie de cocción (p.ej. a 700°C durante 10 h), todavía una suficiente resistencia de adhesión de la capa sobre el sustrato. De manera sorprendente, se ha mostrado que en particular la estanqueidad de la estructura de dos capas a base de una capa decorativa y una capa de sellado es dependiente decisivamente de la composición exacta de la capa de sellado.

40 El documento DE 10355160 no toma en consideración la conexión existente entre la composición exacta de la capa de sellado y la "estanqueidad" del paquete de capas, que comprende la capa decorativa y la capa de sellado. Se explica solo fundamentalmente que se puede aplicar una capa de sellado impermeable a las grasas y al agua.

45 Tal como lo muestra el estado de la técnica que se ha expuesto, en el caso de la producción de capas pigmentadas sobre una base de sol-gel es posible fundamentalmente la realización de un gran espectro de sitios coloreados, que parece estar limitado solamente por los pigmentos altamente estables térmicamente, que están a disposición. En el caso de la aplicación práctica se ha mostrado, sin embargo, en muchos ensayos que las propiedades de las capas dependen de una manera espectacular de la pigmentación utilizada. En este caso se ha mostrado de un modo sorprendente que un revestimiento muy valioso cualitativamente no es trivial en el caso de artículos de material vitrocerámico. Si se aparta de una composición de pigmento "óptima" tanto de la capa decorativa como también de la capa de sellado se llega a un empeoramiento desproporcionado de las propiedades de las capas en relación con la resistencia de adhesión y con la estanqueidad.

El invento se basa por lo tanto en la misión de poner a disposición una capa de sellado para capas decorativas sobre sustratos de material de vidrio o vitrocerámico, que tenga buenas propiedades en lo que se refiere a la

resistencia de adhesión, por un lado entre la capa decorativa y el sustrato y por otro lado entre la capa decorativa y la de sellado, así como una buena estanqueidad frente al paso de fluidos y gases a su través.

El problema planteado por esta misión se ha resuelto ya de una manera sencilla mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Unas/os ventajas/os formas de realización y perfeccionamientos se exponen en las reivindicaciones subordinadas.

Las capas de sellado conformes al invento para capas decorativas sobre sustratos de material de vidrio o vitrocerámico se producen mediante un procedimiento del tipo de sol-gel, siendo mezclados por lo menos los materiales de carga y los pigmentos inorgánicos con el sol-gel. El agente aglutinante del tipo de sol-gel con los materiales de carga y los pigmentos para la capa decorativa es aplicado sobre por lo menos una cara del sustrato de material de vidrio o vitrocerámico, es secado y a continuación es curado en horno. El agente aglutinante del tipo de sol-gel para la capa de sellado es mezclado en una segunda etapa con los materiales de carga y con los pigmentos inorgánicos y es aplicado sobre el sustrato con la capa decorativa endurecida y a continuación es endurecido a temperaturas elevadas. La capa de sellado producida puede en este caso ser translúcida, parcialmente transparente u opaca, o respectivamente cubriente.

Los pigmentos decorativos inorgánicos, utilizados para la capa de sellado, comprenden unas partículas de pigmentos en forma de plaquitas y un material lubricante sólido inorgánico, preferiblemente no oxídico, que se añaden en una relación de los porcentajes en peso (% en peso de los pigmentos en forma de plaquitas : % en peso del material lubricante sólido) que está situada en el intervalo de 10:1 a 1:1, de manera preferida de 5:1 a 1:1 y de manera especialmente preferida de 3:1 a 1,5:1. La utilización de un material lubricante sólido, en particular en la relación de los porcentajes en peso que se ha indicado precedentemente, se ha manifestado como muy ventajosa en lo que se refiere a la estanqueidad de la capa de sellado frente a fluidos oleosos y acuosos. De manera sorprendente, otras relaciones de las composiciones tienen unas propiedades manifiestamente peores, no solamente en lo que se refiere a la estanqueidad de la capa de sellado, sino en particular también en lo que se refiere a la resistencia de adhesión, que constituye un factor esencial en el caso de revestimientos del tipo descrito.

Un artículo de material de vidrio o vitrocerámico, producido de acuerdo con el procedimiento antes descrito, comprende, por consiguiente, un sustrato de un material de vidrio o vitrocerámico, que está provisto de un revestimiento decorativo por lo menos por una cara, siendo cubierta una capa decorativa en una parte o la totalidad de su superficie por una capa de sellado. Tanto la capa decorativa como también la capa de sellado tienen un agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido, que se compone en lo esencial de una red de un óxido metálico. Esta red de un óxido metálico es preferiblemente una red de SiO₂, de manera especialmente preferida una red vítrea de un óxido metálico. De manera ventajosa, el revestimiento decorativo, en particular en el caso de la capa de sellado endurecida a unas temperaturas más bajas, contiene unos radicales orgánicos, que están unidos con la red de un óxido metálico. Estos radicales orgánicos conducen a unas propiedades repelentes del agua y de las grasas, esencialmente mejoradas, de las capas producidas. La capa de sellado contiene, de acuerdo con un perfeccionamiento preferido del invento, por lo menos 5 % más radicales orgánicos, referido al número de los radicales orgánicos, que la capa decorativa.

En ciertos ensayos se ha mostrado que el tipo de la pigmentación, tanto de la capa decorativa como también de la capa de sellado, tiene una influencia decisiva, en particular, sobre la resistencia de adhesión y sobre la estanqueidad del revestimiento decorativo producido. Conforme al invento, por el concepto de una capa "con una buena resistencia de adhesión" se entiende que en el caso de un ensayo con una cinta adhesiva apoyándose en la norma DIN 58196-6 no se efectúa ningún desprendimiento de la capa. En tal caso se emplean unas muestras de ensayo previamente acondicionadas de manera diversa (p.ej. después de un curado en horno, después de una carga con vapor de agua, de un enfriamiento rápido u otros procesos). Alternativamente se lleva a cabo un ensayo en un Crockmeter apoyándose en la norma DIN 58196-5, no debiéndose de nuevo llegar a ningún desprendimiento de la capa. Un ligero efecto de pulimentación por alisamiento local de la capa es sin embargo admisible. Una "buena estanqueidad" es definida, de modo correspondiente a las sustancias que están actuando, con ayuda de los siguientes ensayos y se refiere a un paquete de capas, que comprende una capa decorativa y una capa de sellado.

La estanqueidad del revestimiento frente a medios acuosos y oleosos y así como a agentes de limpieza se define mediante un ensayo de gotas. Una gota del líquido que se ha de ensayar es aplicada sobre el revestimiento de la cara inferior y se le permite actuar en un período de tiempo diversamente largo de un modo específico para el medio. Son enjugadas las gotas de agua después de 30 segundos y las gotas de aceite después de 24 horas y las gotas de agente de limpieza después de algunos minutos. A continuación, el artículo de material de vidrio o vitrocerámico es examinado pericialmente desde arriba a través del sustrato. La gota o respectivamente la sombra de la gota no debe de ser visible. Una penetración a través de la capa con el medio aplicado es inadmisibles. El ensayo de gotas de agua es llevado a cabo, además de esto, con unas muestras que tienen un diverso acondicionamiento previo: en el estado de suministro, después de un atemperamiento, después de un enfriamiento rápido, después de una carga con vapor de agua, etc.

En el caso de otro ensayo con relación a la estanqueidad frente a medios oleosos se establece una arista de corte del revestimiento en un aceite, variando el período de tiempo de acción entre uno y cinco minutos. El aceite no debe de arrastrarse hacia arriba en la capa.

5 La estanqueidad frente a los pegamentos y adhesivos es determinada, aplicando una protuberancia pegajosa sobre el revestimiento y endureciéndola allí. Eventualmente se llevan a cabo diferentes atemperamientos de las muestras preparadas de esta manera. A continuación, el artículo de material de vidrio o vitrocerámico es examinado pericialmente desde arriba a través del sustrato. La protuberancia pegajosa o respectivamente su sombra no debe de ser visible. La estanqueidad frente a materiales de estanqueidad es realizada de una manera análoga, pero sin la etapa de endurecimiento. Los materiales de estanqueidad o respectivamente una sombra, que resulta del desprendimiento de gases desde los materiales de estanqueidad, no debe(n) de ser visible(s).

10 Se ha mostrado de una manera sorprendente que la combinación de pigmentos en forma de plaquitas y de un material lubricante inorgánico sólido conduce en determinadas relaciones ponderales a unas propiedades adhesivas extraordinariamente buenas de la capa decorativa. Una buena estanqueidad de la capa de sellado, unida con una buena resistencia de adhesión entre la capa decorativa y la de sellado se puede conseguir, por una parte, utilizando para la capa de sellado la misma pigmentación que para la capa decorativa.

15 Además de esto, sin embargo, de modo sorprendente, también unas composiciones, que son inapropiadas para la pigmentación de la capa decorativa, han suministrado unas sobresalientes resultados en lo que se refiere a las propiedades de la capa de sellado que se han descrito con anterioridad.

20 El revestimiento decorativo, que comprende una capa decorativa y una de sellado, puede ser aplicado tanto sobre la cara inferior como también sobre la cara superior del sustrato de un material de vidrio o vitrocerámico; facultativamente también sobre ambas caras del sustrato. Tanto la capa decorativa como también la de sellado pueden ser aplicadas por toda la superficie.

25 De una manera ventajosa, sin embargo, también diferentes zonas del sustrato pueden ser provistas de diferentes capas decorativas, de manera tal que p.ej. las superficies funcionales de los sectores de cocción de una placa encimera de cocción pueden ser diferenciadas ópticamente con respecto de las zonas no calentadas.

Opcionalmente, también es posible prever unos sectores sin ninguna capa decorativa, que se pueden utilizar por ejemplo para anuncios e indicaciones o como sectores de sensores.

30 Las capas de sellado conformes al invento pueden estar estructuradas tanto en una forma opaca o respectivamente estanca a la mirada como también en una forma parcialmente transparente o traslúcida. Así, unas zonas, que no deben de ser provistas de una capa decorativa, son a pesar de ello selladas, también sin ser opacas. Además de esto, la capa de sellado, por ejemplo con el fin de ahorrar costos, también puede ser aplicada solamente en zonas parciales, en el caso de que no sea necesario un sellado por toda la superficie.

Unas capas de sellado opacas, conformes al invento, son apropiadas también para el enmascaramiento, p.ej. de una subestructura, que no debe ser visible para el usuario final.

35 En una forma de realización preferida, se utilizan unos pigmentos en forma de plaquitas, cuya longitud promedio de la sección transversal mayor está situada en una relación de 10:1 a 1:3, de manera preferida de 8:1 a 1:1, de manera especialmente preferida de 6:1 a 2:1. Esta estructuración ventajosa da lugar a que los pigmentos en forma de plaquitas se orienten en lo esencial paralelamente a la superficie del sustrato. Además de esto, los pigmentos en forma de plaquitas tienen la propiedad de que se "enganchan unos con otros". La orientación aproximadamente paralela con respecto a la superficie del sustrato, juntamente con el enganche de las plaquitas, conduce a un aumento esencial del efecto de estanqueidad de la capa de sellado. Sin embargo, la pigmentación de la capa puede contener también todavía otros pigmentos distintos. De manera preferida una proporción de los otros pigmentos no sobrepasa un 15 % de la masa total de los pigmentos.

40 En este caso es particularmente ventajoso el hecho de que la relación dimensional (de aspecto) de los pigmentos en forma de plaquitas está situada en por lo menos 5:1 y su mayor longitud de la sección transversal está situada en promedio entre 2 y 120 μm , de manera preferida entre 10 y 60 μm . El orden de magnitud más arriba mencionado de los pigmentos inorgánicos en forma de plaquitas es escogido ventajosamente en este caso de tal modo que él apoye esencialmente al efecto de estanqueidad de la capa de sellado.

45 En una forma de realización preferida, los pigmentos en forma de plaquitas se componen a base de unas plaquitas de mica y/o unas plaquitas basadas en un borosilicato y/o unas escamas de vidrio, de manera particularmente preferida a base de unas plaquitas de mica y/o unas plaquitas metálicas y/o unas escamas de vidrio revestidas. Los pigmentos en forma de plaquitas pueden ser mejorados de manera diversa para la realización de diversas impresiones. Sin embargo, se ha mostrado que, con excepción de un mejoramiento con TiO_2 , con el que se puede

5 generar una impresión de acero cepillado, las plaquitas mejoradas de otra manera distinta, p.ej. las plaquitas mejoradas con Fe_2O_3 , ya no deberían constituir más de un 10 % en peso de la totalidad de los pigmentos en forma de plaquitas, Una proporción más alta de plaquitas mejoradas de otra manera distinta puede conducir a unas propiedades empeoradas de las capas, en particular en lo que se refiere a la resistencia de estanqueidad y la de adhesión.

10 En ciertos ensayos se ha mostrado, de una manera sorprendente, que se deberían de respetar las mencionadas relaciones ponderales entre el pigmento en forma de plaquitas, el material lubricante sólido inorgánico y opcionalmente otros pigmentos de efecto, puesto que en caso contrario se llega al empeoramiento de, en primer lugar, la estanqueidad del paquete de capas producido, en particular frente a fluidos oleosos, y a continuación a
15 unas insuficientes resistencias de adhesión entre la capa decorativa y el sustrato. Unas cantidades mayores de otros pigmentos de efecto perjudican de manera desproporcionadamente fuerte, en particular, a la estanqueidad y a la resistencia de adhesión tanto de la capa decorativa como también de la capa de sellado. La utilización de otros pigmentos de absorción distintos de los mencionados, que se incorporan en la capa generadora de color en lugar de uno de los pigmentos principales o como otros pigmentos de efecto, conduce asimismo a una fuerte disminución del rendimiento de las capas en lo que se refiere a las propiedades mencionadas.

Como materiales lubricantes sólidos inorgánicos, preferiblemente materiales lubricantes sólidos no oxídicos, se entienden en el sentido del invento unos pigmentos que tienen una energía superficial muy pequeña, que es similar a la del grafito o más pequeña que ésta. De manera preferida pasan a emplearse unos materiales no oxídicos, cuya energía superficial está situada a lo sumo un 20 % por encima de la energía superficial del grafito.

20 En particular, se ha establecido como ventajosa una estructura reticular de capas, por ejemplo una estructura similar a la del grafito, es decir una constitución a modo de capas de los pigmentos, estando unidas las capas individuales entre ellas solo con pequeñas fuerzas de unión, lo cual tiene la consecuencia de que tales pigmentos muestran un buen comportamiento de lubricación.

25 Junto al grafito, entre otros materiales el nitruro de boro y muchos sulfuros, en particular también el disulfuro de molibdeno, muestran estas propiedades o se pueden emplear de una manera alternativa.

En una forma de realización preferida, se emplea grafito como material lubricante sólido inorgánico. El grafito tiene de manera preferida hasta en un 90 % un tamaño de granos que es más pequeño que un valor situado en el intervalo de 2 a 50 micrómetros, preferiblemente más pequeño que un valor situado en el intervalo de 6 a 19 μm (= D90). Como tamaño de granos se entiende aquí en el sentido del invento el mayor diámetro de las partículas.

30 Con un grafito como material lubricante sólido inorgánico se pueden generar, mediante la variación del contenido de grafito, diferentes tonos grises. El relevante intervalo de tonos de color, que se puede producir con grafito como material no oxídico inorgánico de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, está dado en el sistema colorimétrico CIELAB por los siguientes valores :

35 L: de 85 a 30
a: de -8 a +8
b: de -8 a +8.

40 En una forma de realización especialmente preferida, la capa de sellado tiene la misma composición que la capa decorativa. De manera ventajosa, se puede producir para esta forma de realización un único agente aglutinante del tipo de sol-gel con materiales de carga y pigmentos, que luego se puede utilizar tanto para la producción de la capa decorativa como también para la producción de la capa de sellado.

45 Con el fin de producir otros tonos de color distintos, el grafito puede ser reemplazado por lo menos parcialmente por otro material lubricante sólido. Se piensa, entre otros materiales, en el nitruro de boro o en unos sulfuros con una estructura reticular de capas, tal como MoS_2 . Si se utiliza nitruro de boro adicionalmente al, o en lugar del, grafito como material lubricante sólido, es especialmente ventajoso que los tamaños de partículas estén situados entre 1 y 100 μm , de manera preferida entre 3 y 20 μm , puesto que, al igual que en el caso del grafito, el tamaño de partículas del nitruro de boro añadido tiene una gran influencia sobre la resistencia de adhesión y la estanqueidad de la capa de sellado en el artículo acabado de material de vidrio o vitrocerámico. Unas partículas demasiado grandes tendrían en este caso como consecuencia unas malas resistencias de adhesión.

50 Unas buenas propiedades en lo que se refiere a la estanqueidad y a la resistencia de adhesión de la capa de sellado se pueden obtener sin embargo también con otras pigmentaciones distintas. La proporción de grafito de la pigmentación puede ser p.ej. reducida manifiestamente o incluso suprimida totalmente. Una pigmentación tal se aconseja, por ejemplo, cuando la conductividad del revestimiento debe ser lo más pequeña que sea posible, p.ej. con el fin de conseguir una suficiente seguridad de conmutación con interruptores por contacto capacitivos. Entre otras cosas, en este caso también se puede utilizar otro material lubricante sólido inorgánico, preferiblemente no

oxídico, o también una mezcla de diferentes materiales lubricantes sólidos inorgánicos no oxídicos, tales como por ejemplo nitruro de boro. El nitruro de boro tiene la ventaja de que no solo tiene una muy pequeña conductividad eléctrica y por consiguiente es especialmente apropiado como pigmento para unas capas, que se deben de utilizar en unión con interruptores por contacto capacitivos.

- 5 Tanto la capa decorativa como también la capa de sellado se basan en un agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido, que se produce por hidrólisis y subsiguiente condensación a partir de por lo menos un compuesto orgánico metálico, de manera preferida un alcoholato de silicio. La utilización de compuestos orgánicos metálicos tiene la ventaja de que el agente aglutinante del tipo de sol-gel se endurece para dar una red de un óxido metálico, preferiblemente una red de SiO_2 , con la que están unidos unos componentes orgánicos. Los radicales o
10 componentes orgánicos mejoran en este caso de una manera ventajosa, por ejemplo, las propiedades repelentes del agua y de las grasas de la capa de sellado. Se consiguieron unas experiencias especialmente buenas en el caso de la utilización simultánea de tetraetoxisilano y trietoximetilsilano.

Dejando aparte los materiales fundamentales descritos, al agente aglutinante del tipo de sol-gel se le añaden unos pigmentos, unos materiales de carga y/o unos disolventes y/o unos aditivos.

- 15 Como materiales de carga se pueden añadir partículas con una forma esférica. Un ácido silícico pirógeno, que forma pequeñas partículas con una forma esférica, y/o unas partículas de SiO_2 dispersas coloidalmente se pueden añadir para esto de una manera ventajosa. Las partículas con una forma esférica, utilizadas como materiales de carga, tienen el efecto de que los pigmentos en forma de plaquitas se orientan predominantemente de un modo paralelo a la superficie del sustrato y de este modo generan un aspecto de un metal ligeramente asperizado o cepillado.
20 Además de esto se muestra que tales revestimientos decorativos son manifestamente más capaces de resistir, en particular en lo que se refiere a su resistencia a la abrasión y a los arañazos.

- Se consiguen unos resultados especialmente buenos cuando la proporción del material de carga no sobrepasa un 40 % en peso de la masa del o de los pigmento(s) en forma de plaquitas en la composición de revestimiento. De manera preferida se utilizan unos materiales de carga que se componen de unas partículas de SiO_2 dispersas coloidalmente y/o de un ácido silícico pirógeno, cuya proporción constituye en cada caso a lo sumo un 20 % en peso de la masa del o de los pigmento(s) en forma de plaquitas. Una mezcla de ambos tipos de materiales de carga, que pueden tener diferentes tamaños, se ha manifestado como especialmente ventajosa para las propiedades de la capa decorativa y/o del sustrato, tal como por ejemplo su resistencia mecánica.
25

- En una forma de realización especialmente preferida, la proporción ponderal del pigmento y de los materiales de carga en la capa decorativa y/o en la de sellado es más alta que la proporción ponderal del agente aglutinante del tipo de sol-gel consolidado y endurecido. De manera preferida, la proporción del agente aglutinante del tipo de sol-gel en la capa decorativa y/o en la de sellado producida es a lo sumo de 40 % en peso, preferiblemente a lo sumo de 30 % en peso. Estas relaciones de mezclado repercuten positivamente sobre la porosidad y la textura de la capa decorativa y/o de la de sellado. Se ha mostrado que las capas se hacen más elásticas y de esta manera se pueden compensar unos diferentes coeficientes de dilatación térmica del sustrato y de la capa decorativa o respectivamente de la capa decorativa y de la de sellado. Como consecuencia de esto se evitan la desconchadura de la capa decorativa y/o la formación de unas microgrietas aminoradoras de la resistencia mecánica en la capa decorativa o en el sustrato.
30
35

- Si el sol ha sido provisto de los indicados pigmentos y materiales de carga, el agente aglutinante del tipo de sol-gel en forma de gel es producido mediando una volatilización por lo menos parcial del disolvente añadido y/o del que resulta durante la reacción. Éste puede contener en particular el alcohol resultante durante la hidrólisis y/o el alcohol añadido como disolvente. La volatilización del o los disolvente(s) debería efectuarse por lo menos parcialmente después de la aplicación sobre el sustrato.
40

- En términos generales es posible aplicar sobre el sustrato la mezcla, que comprende por lo menos el sol, los pigmentos y los materiales de carga, mediante aplicación con brocha, atomización o inmersión. En un perfeccionamiento especialmente preferido del invento, la mezcla tiene una consistencia en forma de pasta, de manera tal que ella se puede utilizar como una pasta para impresión por serigrafía. En tal caso existe la posibilidad de aplicar la capa decorativa tanto sobre toda la superficie como también sobre una parte de la superficie o respectivamente de manera texturada lateralmente. Las aplicaciones sobre una parte de la superficie o respectivamente de manera texturada lateralmente tienen la ventaja de que varias capas decorativas con una composición y/o una impresión y/o un color diferentes se pueden combinar con el fin de provocar sobre diferentes zonas del sustrato diferentes impresiones ópticas, por ejemplo con el fin de distinguir ópticamente de su entorno a la por lo menos una superficie de cocción. Otra forma de realización del invento contiene unas zonas tales como por ejemplo unas ventanas para sensores o presentadores visuales, que no están provistas de una capa decorativa.
45
50

- Después de la aplicación de la capa decorativa sobre el sustrato, de manera ventajosa se acelera la reacción de condensación del tipo de sol-gel por una desecación preferiblemente a una temperatura de 100 a 250°C. Se forma un gel con una red de un óxido metálico. Al curar en horno a unas temperaturas > 350°C se separan agua y/o un
55

alcohol desde el agente aglutinante del tipo de sol-gel en forma de gel mediando formación del entramado de óxido metálico sólido, en particular del entramado de SiO_2 o del entramado de SiO_2 modificado con radicales orgánicos. En una forma de realización especialmente preferida, las dos etapas de procedimiento de "deseccación" y de "curado en horno" se combinan en un solo proceso, p.ej. mediando utilización de un horno de rodillos.

5 Conforme al invento, la capa decorativa producida de esta manera es cubierta con una capa selladora, con el fin de optimizar las propiedades de las capas, en particular en lo que se refiere a la estanqueidad frente a materiales líquidos y gaseosos. De manera preferida, la capa de sellado aplicada es secada a unas temperaturas de $< 300^\circ\text{C}$ con el fin de conseguir, por un lado, un endurecimiento de la matriz, pero, por otro lado, no eliminar totalmente por
10 combustión los radicales orgánicos unidos a la matriz de sol-gel. Estos radicales orgánicos procuran el buen efecto de selladura de esta capa, puesto que ellos actúan repeliendo al agua y a las grasas.

Una tal capa de barrera o de sellado es especialmente ventajosa cuando el artículo de material de vidrio o vitrocerámico producido es calentado por combustión. Por ejemplo, esto ocurre en el caso de placas encimeras de cocción de material vitrocerámico calentadas con gas. Aquí se establece el problema de que durante la combustión se pueden formar también óxidos de azufre. Éstos reaccionan en común con el agua, que asimismo se forma
15 durante la combustión, para formar un ácido, que a su vez puede atacar al material vitrocerámico. La capa de sellado conforme al invento protege tanto al substrato como también a la capa decorativa de una manera ventajosa contra este ataque por un ácido.

Con la capa decorativa en unión con la de sellado se puede proporcionar sin embargo de acuerdo con el invento no solamente un aspecto ópticamente agradable, sino además de ello también un artículo con una estabilidad
20 aumentada.

La capa de sellado puede tener de manera ventajosa, tanto en lo que se refiere a la matriz de sol-gel como también a los pigmentos inorgánicos, la misma composición que la capa decorativa. Mediante una tal estructuración se pueden simplificar los procesos, puesto que se pueden ahorrar las etapas para la producción del sol-gel para la capa de selladura. Se puede utilizar el mismo sol-gel que para la capa decorativa. Esto tiene como consecuencia de
25 manera ventajosa un ahorro de tiempo y costos.

Otra forma de realización preferida prevé que la capa decorativa y la de sellado tengan diferentes composiciones, en particular puede ser favorable escoger el contenido de grafito o respectivamente el contenido de un material lubricante de la capa de sellado más alto que el contenido de grafito o respectivamente el contenido de un material
lubricante de la capa decorativa.

30 La conductividad más pequeña o faltante de unas capas de sellado con menos cantidad de grafito o sin nada de él hace posible el empleo de uno de tales artículos de material de vidrio o vitrocerámico en la región del toque o de conmutadores por contacto capacitivos, por ejemplo como superficie de una pantalla por toque o contacto.

Un artículo de material vitrocerámico de acuerdo con el invento puede ser por ejemplo una placa encimera de cocción de material vitrocerámico, con el fin de obtener una superficie robusta y lisa y de proteger contra el desgaste al revestimiento decorativo, en el caso de una placa encimera de cocción de material vitrocerámico el revestimiento decorativo se dispone de manera preferida sobre la cara inferior. Se ha mostrado de manera sorprendente que el revestimiento decorativo puede cubrir incluso una zona de calentamiento de la placa encimera de cocción, puesto que él es suficientemente conductor del calor y estable térmicamente.
35

Las capas de sellado pigmentadas basadas en un sol-gel, endurecidas a unas temperaturas más pequeñas en comparación con la de la capa decorativa, que se pueden producir conforme al invento, se distinguen, en comparación con las capas decorativas basadas en sol-gel pigmentadas de una manera similar, por una más baja porosidad. Tanto la capa decorativa como también la de sellado son en general microporosas con unos diámetros medios de poros, determinados de acuerdo con el método BJH con ayuda de la absorción, más pequeños que 2 nanómetros, en particular más pequeños que 1,5 nanómetros.
40

Si la superficie específica interna se determina según una evaluación por BET en múltiples sitios con sorción de nitrógeno, se pueden medir generalmente para la capa de sellado unos valores más pequeños que $50 \text{ m}^2/\text{gramo}$. Unos valores típicos de unas muy buenas capas de sellado están situados en $10\text{-}40 \text{ m}^2/\text{gramo}$. Por el contrario, unas capas decorativas del mismo tipo muestran típicamente unos valores de $200\text{-}300 \text{ m}^2/\text{gramo}$.
45

El volumen acumulado de poros adsorbentes, medido con el método de BJH, está situado para las capas de sellado conformes al invento típicamente en por debajo de 0,08 centímetros cúbicos por gramo. Así, por ejemplo, en una capa de sellado con muy buenas propiedades de selladura se midió un valor de 0,048 centímetros cúbicos por gramo. En comparación con esto, el volumen acumulado de poros adsorbentes de una capa decorativa similar está situado típicamente en por encima de 0,1 centímetros cúbicos por gramo. Así, en una capa decorativa bien
50

adherente con una pigmentación, tal como la que tienen también las capas de sellado conformes al invento, se midió un volumen acumulado de poros de 0,18 centímetros cúbicos por gramo.

5 A continuación se explica el invento con mayor detalle con ayuda de unos Ejemplos de realización y haciendo referencia a los dibujos. Los elementos iguales y similares están provistos de los mismos signos de referencia; las características de diferentes Ejemplos de realización se pueden combinar unas con otras.

Muestran:

- La Fig. 1 una sección transversal esquemática a través de un sustrato de material de vidrio o vitrocerámico con una capa decorativa y una capa de sellado conforme al invento, teniendo la capa decorativa y la de sellado la misma composición;
- 10 La Fig. 2 una sección transversal esquemática a través de una variante del Ejemplo mostrado en la Fig. 1, y
- La Fig. 3 una vista desde arriba sobre una placa encimera de cocción de material vitrocerámico que está provista de una capa de sellado conforme al invento y de una capa decorativa.

15 En la Fig. 1 se representa una sección transversal esquemática a través de un artículo 1 de material de vidrio o vitrocerámico conforme al invento con una capa decorativa y una capa de sellado. El artículo 1 de material de vidrio o vitrocerámico comprende en este ejemplo un sustrato 2 de material de vidrio o vitrocerámico con una cara inferior 3 y una cara superior 4. El artículo 1 puede ser en particular una placa encimera de cocción de material vitrocerámico. Sobre una de las caras 3 o 4 se ha aplicado una capa decorativa 5, que tiene una composición de pigmentos conforme al invento. Si en el caso del artículo 1 se trata de una placa encimera de cocción de material vitrocerámico, entonces la capa decorativa 5 es aplicada de manera especialmente preferida sobre la cara inferior 4 de la placa encimera de cocción, con el fin de impedir un desgaste de la capa por causa del uso. La capa de sellado 20 11 conforme al invento tiene la misma composición que la capa decorativa 5.

25 Para la producción de la capa decorativa 5, se mezclan unos pigmentos decorativos 6, 7 y unos materiales de carga con un sol, y el resultante agente aglutinante del tipo de sol-gel en forma de gel es endurecido sobre el sustrato 2 de material de vidrio o vitrocerámico mediante un curado en horno. En tal caso se forma una capa decorativa 5 con una estructura de material compuesto microporoso con una superficie específica interna grande.

30 Los pigmentos decorativos utilizados comprenden conforme al invento unos pigmentos en forma de plaquitas 6 y grafito 7, que están contenidos en una relación ponderal situada en el intervalo de desde 10:1 (10 partes de partículas de pigmento en forma de plaquitas por 1 parte de material lubricante sólido) hasta de 1:1. Como pigmentos en forma de plaquitas se utilizan de manera preferida unas plaquitas de mica y/o unas plaquitas basadas en un borosilicato, de manera especialmente preferida unas plaquitas de mica y/o unas plaquitas basadas en un borosilicato y/o unas escamas de vidrio revestidas y de modo particularmente preferido unas plaquitas de mica revestidas, mejoradas con TiO₂, y/o unas plaquitas basadas en un borosilicato revestidas y/o unas escamas de vidrio revestidas. Los pigmentos en forma de plaquitas tienen preferiblemente una sección transversal, que está situada entre 5 y 125 µm, mientras que el valor de D90 del grafito está situado de manera preferida en el intervalo de 6 a 19 µm.

35 En una forma de realización especial se pueden emplear como pigmentos en forma de plaquitas también unos pigmentos de mica sintéticos. En otra forma de realización preferida los pigmentos de mica en forma de plaquitas pueden estar revestidos con un óxido de cobalto y un óxido de hierro.

40 Junto a los pigmentos decorativos 6, 7, en la capa 5 están contenidas también además unas partículas de un material de carga 8. Las partículas de un material de carga 8 y las partículas de pigmentos decorativos 6, 7 se unen mediante un agente aglutinante del tipo de sol-gel 9 endurecido para dar una capa sólida, siendo la proporción ponderal de las partículas de pigmentos 6, 7 y las partículas de un material de carga 8 más alta que la proporción ponderal del agente aglutinante del tipo de sol-gel 9 consolidado y endurecido. De manera preferida, en el caso de una capa decorativa 5 como la mostrada en la Fig. 1 en tal caso la proporción del agente aglutinante del tipo de sol-gel 9 es a lo sumo de 40 % en peso o incluso solamente de a lo sumo 30 % en peso de la masa total de la capa 5. Mediante la alta proporción de materiales sólidos o, respectivamente, mediante la pequeña proporción del agente aglutinante del tipo de sol-gel 9 se mantienen conservados unos poros 10. La capa porosa en conjunto es comparativamente flexible, de manera tal que se pueden compensar unas diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica del sustrato 2 y de la capa decorativa 5.

50 Un agente aglutinante del tipo de sol-gel en forma de gel, al que se le han añadido las diferentes mezclas de pigmentos que se van a describir más adelante, se puede preparar de la siguiente manera: Se prepara una mezcla de tetraetoxiortosilano (TEOS) y de trietoximetilsilano (TEMS), pudiéndose añadir un alcohol como disolvente. Una dispersión acuosa de un óxido metálico, en particular una dispersión de SiO₂ en forma de

partículas de SiO₂ dispersas coloidalmente, se mezcla con un ácido, de manera preferida ácido clorhídrico u otro ácido inorgánico, tal como ácido sulfúrico. Las dos mezclas preparadas por separado se pueden agitar para obtener una homogeneización mejorada. A continuación, las dos mezclas se reúnen y entremezclan.

5 Ventajosamente, esta mezcla, preferiblemente mediando agitación constante, se deja madurar por ejemplo durante una hora. Paralelamente a la formulación de esta mezcla, los pigmentos y opcionalmente otros materiales de carga, de manera preferida un ácido silícico pirógeno, se pueden pesar, añadir a la mezcla que está madurando y dispersar. El ácido silícico pirógeno y/o la dispersión coloidal de SiO₂ suministran las partículas de material de carga 8 con una forma esférica para la capa decorativa acabada 5. La proporción de materiales de carga es en tal caso cada vez menor que 20 % en peso de la masa del o de los pigmento(s) en forma de plaquitas 6, 7. En conjunto, la 10 proporción ponderal de las partículas de material de carga 8 es en tal caso de manera preferida a lo sumo de 10 % en peso de la proporción ponderal de las partículas de pigmentos 6, 7.

Dependiendo del modo previsto de la aplicación sobre el sustrato, se pueden añadir a la mezcla diferentes disolventes, aditivos de reología y otras sustancias aditivas.

15 El sol se transforma, mediante volatilización del alcohol y por policondensación de los TEOS y TEMS hidrolizados, en un gel de óxido metálico. Este proceso es acelerado, después de la aplicación de la mezcla sobre el sustrato 2, por una desecación a unas temperaturas comprendidas entre 100 y 250°C, de manera tal que la capa aplicada se consolida mediando formación del gel. Si se utilizan como eductos, por ejemplo, TEOS y/o TEMS, resulta una red de SiO₂, en particular también una red de SiO₂ por lo menos parcialmente sustituido con metilo. El curado en horno de la capa secada, que sigue a continuación, a unas temperaturas de preferiblemente > 350°C termina la reacción para 20 formar la red de SiO₂ y conduce a una consolidación de la capa decorativa 5 así producida.

En el caso del Ejemplo de realización representado en la Fig. 1, las partículas del pigmento en forma de plaquitas 6 están predominantemente orientadas de un modo paralelo a la superficie del sustrato. Por el concepto de “una orientación predominantemente paralela” se entiende conforme al invento que la distribución de ángulos de las líneas normales a la superficie del sustrato de las partículas del pigmento 6 no es estocástica, sino que más bien 25 tiene un máximo manifiesto en dirección de las líneas normales a la superficie del sustrato. Esta regulación de las partículas de pigmento se consigue de una manera especialmente sencilla mediante el empleo de unos materiales de carga 8 con una geometría de forma esférica. La introducción y regulación de las partículas de pigmento en forma de plaquitas 6 tiene la ventaja de que se refuerza el efecto metalizado y la capa decorativa 5 producida tiene además una mejorada estabilidad frente a los arañazos y frente a la abrasión.

30 En el caso del Ejemplo de realización representado en la Fig. 1, la capa decorativa 5 está cubierta, además de ello, con una capa de sellado 11 conforme al invento. La capa de sellado 11 tiene en el caso más sencillo la misma composición que la capa decorativa 5 y por consiguiente se puede producir también con un procedimiento del mismo tipo. De esta manera resultan ahorros de costos y de tiempo.

35 A continuación se van a describir unas composiciones de pigmentos que hacen posible unas propiedades de las capas especialmente buenas en lo que se refiere a la capa decorativa producida. En un Ejemplo de realización preferido, esta composición es al mismo tiempo la composición de la capa de sellado conforme al invento:

40 La pigmentación “negra” contiene 67 por ciento en peso de un 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 altamente cristalino con un valor de D90 de 5 – 8 micrómetros (grafito). Con esta mezcla se consiguen unas excelentes propiedades de las capas en lo que se refiere a la resistencia de adhesión y a los arañazos así como a la estanqueidad del revestimiento. La capa decorativa está coloreada de gris oscuro y muestra un efecto metalizado. En unión con una capa de sellado apropiada, se cumplen todos los criterios para la utilización de esta mezcla de pigmentos en un revestimiento decorativo de la cara inferior de una superficie de cocción.

45 En unión con una apropiada capa de sellado, una capa decorativa con esta pigmentación cumple las exigencias en lo que se refiere a la resistencia de adhesión, la estanqueidad y la resistencia a los arañazos, que se pueden establecer, por ejemplo, para una placa encimera de cocción de material vitrocerámico.

De acuerdo con una primera receta para la pigmentación de una capa de sellado conforme al invento, se combinan 70 por ciento en peso de un pigmento de efecto basado en mica, mejorado con TiO₂ y SnO₂, en forma de plaquitas, con un tamaño de partículas situado en el intervalo de 10 a 60 micrómetros, y 6 por ciento en peso de otro pigmento 50 de efecto basado en mica, mejorado con TiO₂, Fe₂O₃ y SnO₂ en forma de plaquitas, con un tamaño de partículas situado en el intervalo de 5 a 25 micrómetros, con 24 por ciento en peso de un grafito altamente cristalino con un valor de D90 de 15 a 20 micrómetros. Esta pigmentación se puede utilizar también para la producción de una capa decorativa. En particular, el revestimiento se puede constituir con la misma receta para la capa decorativa y la de sellado.

De acuerdo con una segunda receta para la pigmentación de una capa de sellado conforme al invento, se combinan 63 por ciento en peso de un pigmento de efecto basado en mica, mejorado con TiO_2 y SnO_2 , en forma de plaquitas, con un tamaño de partículas situado en el intervalo de 10 a 60 micrómetros, y 5 por ciento en peso de otro pigmento de efecto basado en mica, mejorado con TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 y SnO_2 , en forma de plaquitas, con un tamaño de partículas situado en el intervalo de 5 a 25 micrómetros, con 32 por ciento en peso de un grafito altamente cristalino con un valor de D90 de 5 a 8 micrómetros. Esta pigmentación se puede utilizar también para la producción de una capa decorativa. En particular, el revestimiento se puede constituir con la misma receta para la capa decorativa y la de sellado.

De acuerdo con una tercera receta para la pigmentación de una capa de sellado conforme al invento, se combinan 63 por ciento en peso de un pigmento de efecto basado en mica, sintético, mejorado con óxido de cobalto y óxido de hierro, en forma de plaquitas, que tiene un tamaño de partículas situado en el intervalo de 5 a 60 micrómetros, y 3 por ciento en peso de otro pigmento de efecto basado en mica, mejorado con TiO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 y SnO_2 en forma de plaquitas, con un tamaño de partículas situado en el intervalo de 10 a 120 micrómetros, con 32 por ciento en peso de un grafito altamente cristalino con un valor de D90 de 5 a 8 micrómetros. Esta pigmentación se puede utilizar también para la producción de una capa decorativa. En particular, el revestimiento se puede constituir con la misma receta para la capa decorativa y la de sellado.

Los tres precedentes Ejemplos de realización pueden también evidentemente ser combinados 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.

La Fig. 2 muestra una sección transversal esquemática a través de un artículo 1 de material de vidrio o vitrocerámico conforme al invento, que comprende un sustrato 2 de material de vidrio o vitrocerámico, con una capa decorativa 5 y una capa de sellado 11 conforme al invento. La capa decorativa y la de sellado 5, 11 se han producido de una manera análoga al procedimiento expuesto para la Fig. 1.

Al igual que en el caso del ejemplo de realización mostrado en la Fig. 1, la capa de sellado 11 puede contener adicionalmente en general también pigmentos de TiO_2 de diversos tamaños de granos, estando situados los tamaños de granos de una manera ventajosa en un intervalo comprendido entre 50 y 350 nm. Estos pigmentos adicionales no deben estar en forma de plaquitas.

Como material lubricante sólido se utilizan, a diferencia del ejemplo mostrado en la Fig. 1, unas partículas de nitruro de boro 12. Una capa de sellado 11, que posee tal composición de pigmentos hace posibles unos usos en unos sectores, en los cuales es indeseada una conductividad eléctrica de la capa. Un artículo con un tal revestimiento puede pasar a usarse por ejemplo en el sector de las pantallas de toque o contacto.

Como ejemplos se expone seguidamente una pigmentación con la que se pueden producir unas capas constituidas sobre la base de sol-gel y nitruro de boro como material lubricante sólido:

35 % en peso de un polvo de nitruro de boro con un valor de D50 de 7 micrómetros con una superficie específica de 4 a 6 metros cuadrados por gramo,
5 % en peso de un pigmento de efecto basado en mica, mejorado con TiO_2 , Fe_2O_3 y SnO_2 , en forma de plaquitas, con un tamaño de partículas situado en el intervalo de 5 a 25 micrómetros,
60 % en peso de un pigmento de efecto basado en mica, mejorado con TiO_2 y SnO_2 , en forma de plaquitas, con un tamaño de partículas situado en el intervalo de 10 a 60 micrómetros.

Se obtienen unas propiedades de las capas excelentes en lo que se refiere a la resistencia de adhesión, la resistencia a los arañazos así como a la estanqueidad del revestimiento. En unión con una apropiada capa de sellado, se consiguen unas propiedades de las capas sobresalientes también en lo que se refiere a la estanqueidad de la capa así como del rendimiento global en una superficie de cocción.

La Figura 3 muestra una vista desde arriba sobre un artículo 1 hecho de material vitrocerámico revestido conforme al invento en forma de una placa encimera de cocción de material vitrocerámico. La capa decorativa 5 provista de una capa de sellado 11 se encuentra sobre la cara inferior 3 de la placa encimera de cocción de material vitrocerámico 2. La placa encimera de cocción 2 tiene unas otras zonas de calentamiento o zonas calientes 20, bajo las cuales están dispuestos los elementos de calentamiento (no representados). Las zonas de calentamiento 20 pueden estar delimitadas por ejemplo mediante unas capas decorativas 5 con una coloración de gris y/o una impresión y/o una composición diferentes con respecto de las del entorno calentable. Esto puede tener una función estética o también una función que caracterice a las zonas de calentamiento 20. De manera ventajosa, también se pueden dejar libres unas zonas sin ninguna capa decorativa 15 y/o sin ninguna capa de sellado 16, de manera tal que estas zonas se puedan utilizar por ejemplo como sectores de sensores y/o también para una indicación o un anuncio. La capa decorativa 5 y la capa de sellado 11 con las pigmentaciones conformes al invento no solamente son suficientemente estables térmicamente, sino que también están en situación de conducir suficientemente bien el calor generado por

los elementos de calentamiento para el hervor sobre la placa encimera de cocción. Se ha mostrado en particular que el revestimiento decorativo en las zonas calientes 20 no modifica su aspecto óptico de presentación ni siquiera después de un prolongado tiempo de servicio.

- 5 Es evidente para un experto en la especialidad que el invento no está limitado a las formas de realización dadas a modo de ejemplo. que se han descrito precedentemente, sino que más bien se puede hacer variar de un modo múltiple y variado. En particular, las características de los Ejemplos de realización individuales se pueden combinar también entre ellas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una capa de sellado para capas decorativas sobre por lo menos una cara de un substrato de material de vidrio o vitrocerámico, en el que, en una primera etapa, se produce la capa decorativa mediante un procedimiento del tipo de sol-gel, siendo aplicada la capa sobre el substrato de material de vidrio o vitrocerámico y siendo endurecida mediante un curado en horno, y en el que, en una segunda etapa, la capa decorativa es cubierta con una capa de sellado, que asimismo se produce mediante un procedimiento del tipo de sol-gel, siendo mezclados unos pigmentos decorativos inorgánicos y unos materiales de carga con un sol, comprendiendo los pigmentos decorativos inorgánicos unas partículas de pigmentos en forma de plaquitas y unas partículas de un material lubricante sólido inorgánico, que se añaden en una relación situada en el intervalo de 10:1 a 1:1 % en peso, de manera preferida de 5:1 a 1:1 % en peso, y de manera especialmente preferida de 3:1 a 1,5:1 % en peso, y siendo la mezcla producida aplicada sobre el substrato de material vitrocerámico con la capa decorativa endurecida y siendo calentada a continuación a unas temperaturas elevadas.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque al sol, que se utiliza para la producción de la capa de sellado, se le añaden unos pigmentos de TiO_2 , que de manera preferida tienen diferentes secciones transversales y que de manera especialmente preferida comprenden unas secciones transversales de 50 a 350 nm.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a partir de por lo menos el sol-gel de la capa de sellado, de los pigmentos inorgánicos y de los materiales de carga se produce una pasta, siendo aplicada la pasta mediante impresión por serigrafía sobre el substrato de material de vidrio o vitrocerámico con la capa decorativa curada en horno.
4. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la pasta aplicada sobre la capa decorativa curada en horno es endurecida a unas temperaturas más bajas que 300°C.
5. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico, que se puede producir en particular con un procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un substrato (2) de material de vidrio o vitrocerámico, que está provisto por lo menos por una cara (3, 4) de una capa de sellado (11) que cubre a una capa decorativa (5), conteniendo la capa de sellado (11) por lo menos un agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido (9), unos pigmentos decorativos inorgánicos (6, 7, 12) así como unos materiales de carga (8), comprendiendo el agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido (9) de la capa de sellado (11) unos componentes orgánicos unidos con el agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido, que son repelentes del agua y de las grasas, y comprendiendo los pigmentos inorgánicos unas partículas de pigmentos en forma de plaquitas y unas partículas de un material lubricante sólido inorgánico en una relación de 10:1 a 1:1 % en peso, de manera preferida de 5:1 a 1:1 % en peso y de manera especialmente preferida de 3:1 a 1,5:1 % en peso.
6. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la mayor longitud promedia de la sección transversal de los pigmentos en forma de partículas tiene con el espesor de la capa de sellado tiene una relación situada en el intervalo 10:1 a 1:3, de manera preferida de 8:1 a 1:1 y de manera especialmente preferida de 6:1 a 2:1.
7. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de sellado contiene unos pigmentos en forma de plaquitas con una relación dimensional (de aspecto) de por lo menos 5:1, estando situado el mayor diámetro de los pigmentos en forma de plaquitas entre 5 y 120 μm , de manera preferida entre 10 y 60 μm .
8. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido (9) de la capa de sellado (11) contiene como pigmentos en forma de plaquitas (6) unas plaquitas de mica y/o unas plaquitas basadas en un borosilicato y/o unas escamas de vidrio y/o en particular unas plaquitas de mica y/o unas plaquitas basadas en un borosilicato y/o unas escamas de vidrio revestidas y/o unos pigmentos en forma de plaquitas mejorados con TiO_2 .
9. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de sellado contiene, como material lubricante sólido inorgánico, un grafito y/o nitruro de boro y/o un compuesto inorgánico no oxidico, que tiene una pequeña energía superficial de manera preferida una energía superficial que a lo sumo es 20 % más alta que la energía superficial del grafito, teniendo, en el caso de la utilización de grafito, preferiblemente un 90 % del grafito añadido unos tamaños de granos menores que 6 a 19 μm .
10. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido de la capa de sellado contiene, como material lubricante sólido inorgánico (6, 7), un grafito (7) en una cantidad tal que la capa de sellado (5) producida tiene un tono de gris que en el sistema colorimétrico de CIELAB se sitúa en una región que comprende los valores $L = 85$ a 30, $a = -8$ a +8, y $b = -8$ hasta +8.

11. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido (9) de la capa de sellado (11) contiene unos pigmentos en forma de plaquitas (6) y unos compuestos inorgánicos no oxidicos (7) en la misma relación ponderal y con la misma composición que el agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido de la capa decorativa.
- 5 12. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de sellado (11) producida contiene una proporción ponderal de los pigmentos (6, 7) y los materiales de carga (8) que es más alta que la proporción ponderal del agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido (9), en el que el agente aglutinante del tipo de sol-gel endurecido (9) tiene una proporción de a lo sumo 40 % en peso, de manera preferida de a lo sumo de 30 % en peso del peso total de la capa de sellado producida.
- 10 13. Artículo (1) de material de vidrio o vitrocerámico de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de sellado endurecida (11) tiene la misma composición que la capa decorativa endurecida (5), con la diferencia de que la red de un óxido metálico de la capa de sellado (11) contiene más cantidad, referida al número de los radicales orgánicos, preferiblemente por lo menos 5 % más radicales orgánicos que la red de un óxido metálico de la capa decorativa (5).
- 15 14. Placa encimera de cocción de material vitrocerámico, que comprende un artículo (1) de material vitrocerámico de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 5 hasta 13.
15. Placa encimera de cocción de material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada porque la capa de sellado (11) cubre también por lo menos a una zona de calentamiento (12) de la placa encimera de cocción.

Fig. 1

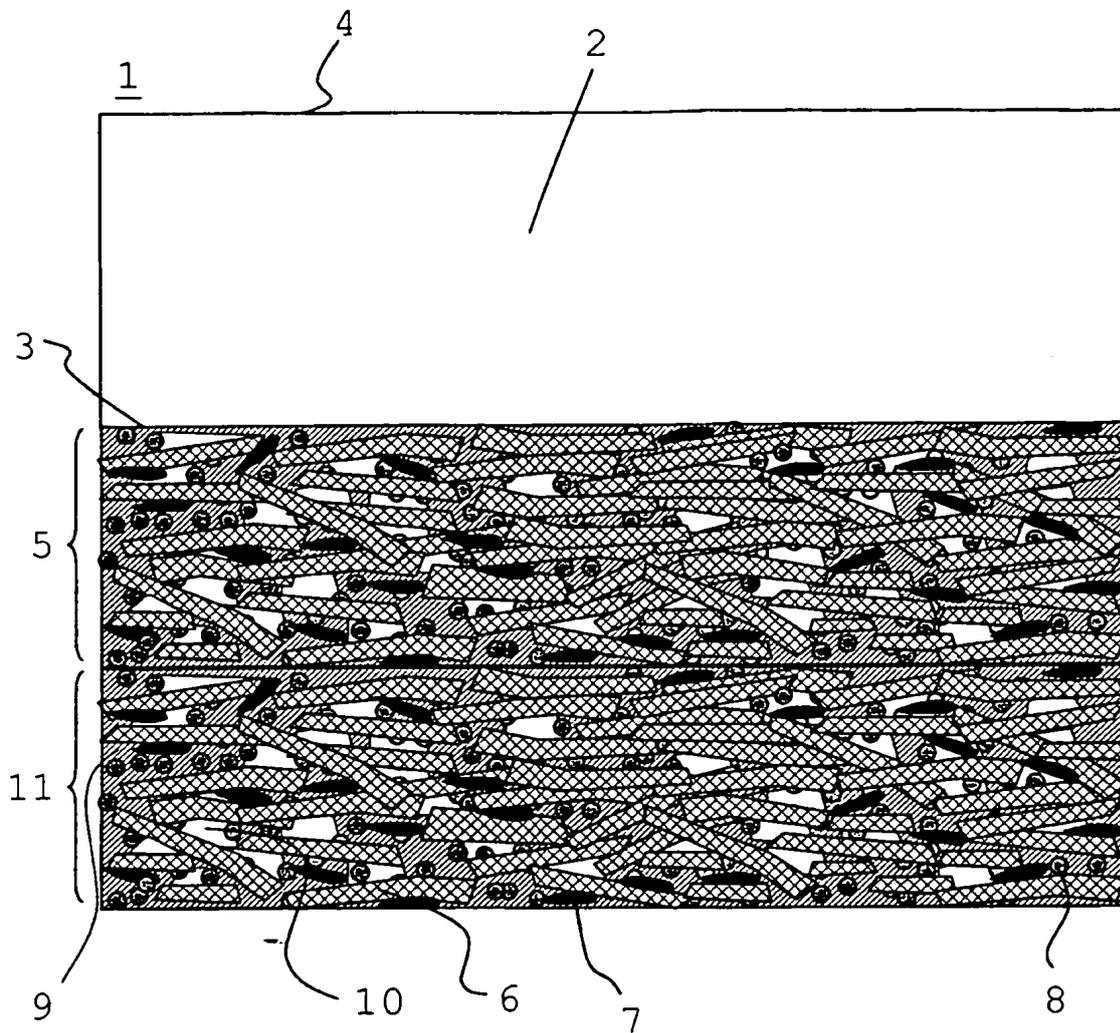


Fig. 2

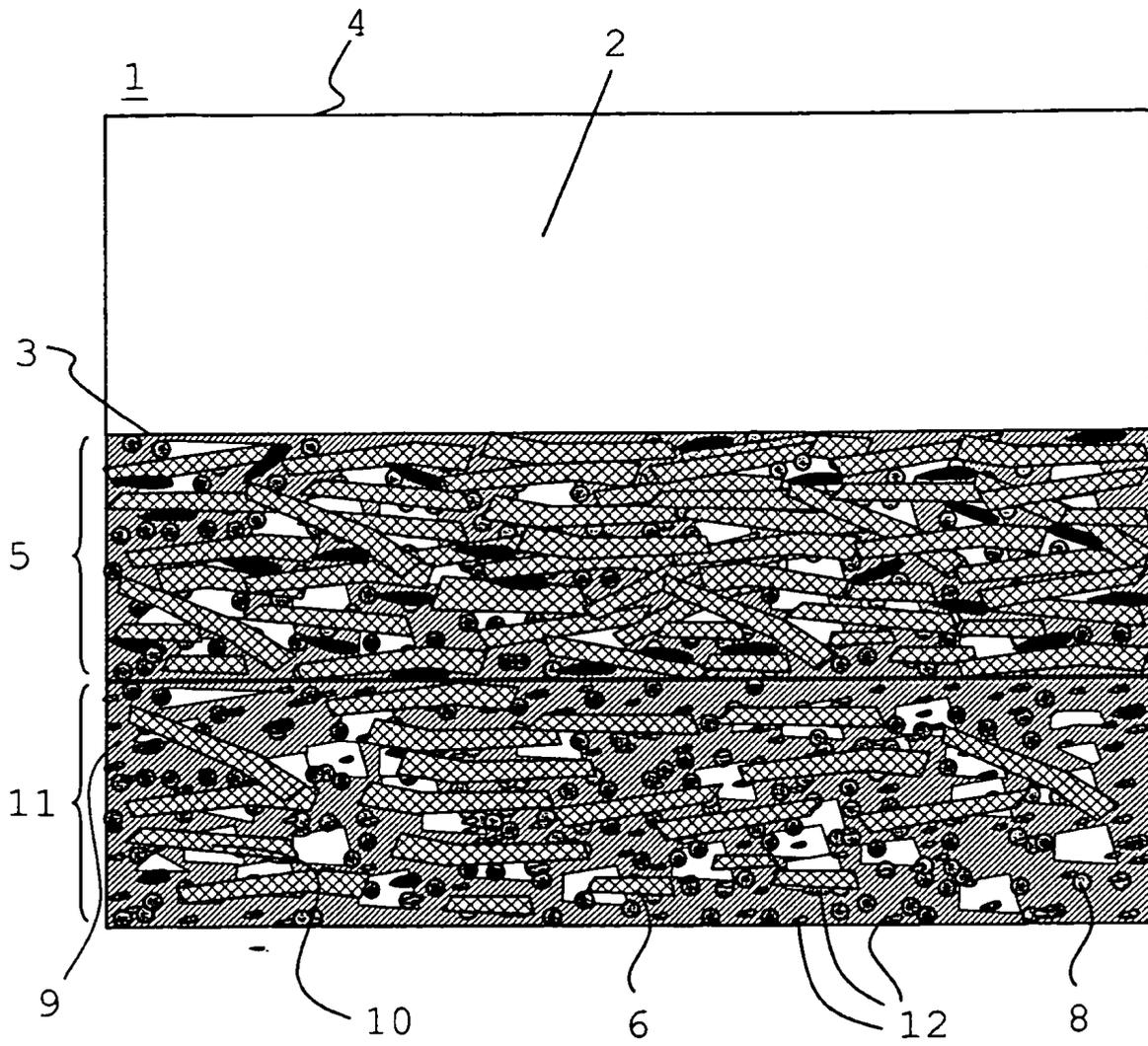


Fig. 3

