

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 181**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2004 E 04021169 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 1514852**

54 Título: **Capa de protección transparente para un cuerpo**

30 Prioridad:

**13.09.2003 DE 10342397**

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

**18.12.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DZICK, JÜRGEN DR.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 525 181 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 protección transparente para un cuerpo

El invento se refiere a una capa de protección transparente, en particular a una capa de material duro transparente para una encimera de cocina y/o un dispositivo de cocción

5 El invento se refiere en de modo especial a una capa de protección para placas de material vitrocerámico así como a un procedimiento y a un dispositivo para revestir a éstas, que sirven preferiblemente como superficies de cocción en encimeras de cocina y que poseen, por lo menos por un lado, una capa de protección con una resistencia a los arañazos aumentada con relación a la de un material vitrocerámico no revestido.

10 Las modernas encimeras de cocina poseen una placa de material vitrocerámico como superficie de cocción, siendo la placa de material vitrocerámico típicamente plana, pero pudiendo también ser deformada bi- o tridimensionalmente. Se conocen por folletos impresos o respectivamente se encuentran en el mercado unas placas de material vitrocerámico, las cuales están sin decorar o decoradas con unas pinturas o tintas térmicamente estables, p.ej. unas pinturas o tintas cerámicas. La superficie de cocción tiene unas zonas individuales de cocción, que son calentadas por inducción, con unos cuerpos calefactores por radiación que se hacen funcionar  
15 eléctricamente, con unos elementos calefactores por radiación por combustión de un gas o unos sistemas de calefacción alternativos (p.ej. el sistema DHS de SCHOTT).

20 Las placas de material vitrocerámico tienen típicamente una dureza de Mohs con un grado de dureza de 5 - 6, que es comparable con el del acero, a partir del que se produce típicamente la vajilla de cocina. El uso cotidiano, es decir la colocación o respectivamente el desplazamiento de la vajilla de cocción así como la limpieza de las superficies de cocción con unos medios de limpieza abrasivos y unas esponjas o respectivamente con una cuchilla raspadora, constituye una alta carga mecánica para la encimera de cocina, que puede conducir a provocar huellas de uso sobre la encimera de cocina.

25 A esto se añade el hecho de que la superficie de cocción en estado frío encuentra utilización como superficie adicional de colocación. Precisamente en el presente caso existe un riesgo elevado de la formación de deterioros de las superficies, causados por ejemplo por los fondos ásperos de unos objetos cerámicos. Todos los deterioros resultantes de las superficies conducen en el transcurso del tiempo a la formación de un arañazo de la superficie que, en dependencia de la iluminación que se escoja, es más o menos intensamente llamativo para los observadores. A esto se agrega el hecho de que los deterioros de las superficies ofrecen unos puntos de partida para unos ensuciamientos. La capacidad de limpieza fácil de la superficie es restringida, puesto que se dificulta  
30 manifiestamente la limpieza de ensuciamientos procedentes de estos deterioros. Este efecto es independiente de que la encimera de cocina sea transparente, coloreada o traslúcida.

35 Las placas de material vitrocerámico de la generación anterior poseían una estructura superficial típica similar a la de una piel de naranja. Aún cuando también estas placas eran arañadas mediante los procesos más arriba descritos, ellas ofrecían, a causa de la estructura superficial adicional, una llamatividad relativamente pequeña de los arañazos. Las superficies de las placas de material vitrocerámico se han vuelto sin embargo en el transcurso del tiempo más lisas y más brillantes, lo cual conduce por los motivos antes mencionados a una aumentada llamatividad de los arañazos.

40 El documento de solicitud de patente alemana DE 195 26 117 A1 muestra una encimera de cocina de material vitrocerámico con una capa de protección que tiene una resistencia a los arañazos aumentada en comparación con la del material vitrocerámico. Se propone que como medio de protección sirva una capa de protección que cubre de una manera cerrada o respectivamente de una manera lo más cerrada que sea posible al material vitrocerámico, la cual tiene una resistencia a los arañazos aumentada frente a la del material vitrocerámico.

45 El documento de patente europea EP 0 716 270 B1 describe una superficie de cocción constituida a base de un material vitrocerámico, sobre cuya cara superior está prevista una decoración, que para la evitación de huellas de arañazos o respectivamente de uso posee una capa de protección en forma de agentes fundentes de esmaltes sobre un revestimiento de silicato con una resistencia a los arañazos que ha aumentado en comparación con la del material vitrocerámico, cubriendo esta capa de protección de material vitrocerámico de una manera cerrada o respectivamente una manera lo más cerrada que sea posible, y habiéndose impreso una decoración sobre esta  
50 capa de protección o directamente sobre la superficie de material vitrocerámico. De manera preferida, la capa de protección está estructurada a base de un material de color oscuro. Mediante esta capa de protección, ciertamente se aumenta fundamentalmente la capacidad de aguantar cargas mecánicas que posee la superficie de cocción de material vitrocerámico, de manera tal que durante el uso de la superficie de cocción aparece una llamatividad de los arañazos que ha sido disminuida en comparación con la de una superficie de cocción no protegida, pero los agentes fundentes de esmaltes divulgados solamente en el documento de publicación de patente europea o  
55 respectivamente las capas de protección de silicatos todavía no ofrecen ninguna protección mecánica óptima a

largo plazo. En efecto, es desventajoso el hecho de que la capa de protección propiamente dicha constituye una decoración, que es aplicada mediante impresión por serigrafía. Estas tintas o pinturas de decoración se basan por regla general en los mismos agentes fundentes que los de las tintas o pinturas de decoración que se utilizan para la estructuración óptica. En lo que se refiere a la abrasión, ellas están sujetas por consiguiente a las mismas restricciones. La dimensión mínima de tales decoraciones es del orden de magnitud de 0,5 mm, lo cual en cualquier caso es llamativo ópticamente y por consiguiente es perturbador para el diseño, en particular cuando se desean unos artículos de vidrio o materiales vitrocerámicos con superficies lisas.

Además, las explicaciones no permiten sacar ningún tipo de conclusiones sobre hasta qué punto la solución expuesta es compatible con los sistemas de calefacción utilizados. Precisamente la utilización de materiales de colores preferentemente oscuros como una capa de protección para materiales vitrocerámicos con una alta transparencia para los rayos IR (infrarrojos) y los cuerpos calefactores por radiación, conducirá a una restricción de la deseada transparencia para los rayos IR y por consiguiente a unas mermas en lo que se refiere al rendimiento de cocción durante poco tiempo.

En el documento DE 100 00 663 A1 se describen un procedimiento y el correspondiente dispositivo, con los que un cuerpo ópticamente más transparente es provisto por toda su superficie de una capa de protección frente a los arañazos constituida a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mediante un procedimiento PICVD modificado, de tal manera que se forma una capa de material duro, puesto que se ha mostrado que con los procedimientos conocidos no se puede producir ninguna capa suficientemente dura, densa, resistente a los arañazos así como térmicamente estable, en particular constituida a base de óxido de aluminio. Es desventajoso el gran gasto generado en el procedimiento, en particular cuando se tienen que aplicar de una manera homogénea unos revestimientos sobre una gran superficie. Hasta ahora son inevitables unas heterogeneidades, lo cual, además de ello, perturba persistentemente al aspecto óptico. El documento de solicitud de patente internacional WO 2004/067791 A2 muestra un revestimiento transparente de óxido de titanio y aluminio y/o de óxido de titanio y óxido de aluminio con una estructura de rutilo.

Además, el documento WO 96/31995 describe una superficie de cocción de vidrio o de un material vitrocerámico, que es calentada por inducción con unas bobinas integradas, sobre las que se ha aplicado una capa de material duro constituida a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mediante la técnica de pulverización con plasma en un espesor de capa que está comprendido entre 50 y 200  $\mu\text{m}$ . Es desventajoso en este contexto el hecho de que unas capas tan gruesas son muy ásperas y por consiguiente se influye desventajosamente sobre las propiedades de uso, tales como la abrasión causada por las ollas, la abrasión causada por la manipulación manual así como el comportamiento de limpieza. Por lo demás, con una tal capa se modifica completamente el aspecto de las superficies de cocción. La superficie aparece mate y de color gris.

Por medio del documento DE 42 01 914 A1 (= documento de patente de los EE.UU. US 5.594.231) es conocido además proveer a unas ventanas de exploración, que están constituidas a base de vidrio o de un material vitrocerámico de unos sistemas de exploración instalados en cajas de supermercados y otros hipermercados para efectuar el registro de unos códigos de barras aplicados sobre los envases de los artículos, por su lado superior, de una capa de material duro permeable a la luz, sobre la cual a su vez se ha aplicado un revestimiento capaz de deslizamiento, permeable a la luz, con el fin de hacer que esta ventana de exploración sea más resistente al desgaste. Como materiales para la capa de material duro se mencionan, entre otros, unos óxidos metálicos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Como especialmente apropiado se menciona un óxido de aluminio depositado en estado amorfo. Precisamente la deposición del óxido metálico en estado amorfo favorece en el presente caso las deseadas y mejores propiedades de dureza y deslizamiento de la capa de protección. Las capas de material duro que se describen en el presente caso son apropiadas para unos usos en la región de la temperatura ambiente, pero modifican sus propiedades en el caso de unas altas temperaturas, como las que son usuales por ejemplo en el caso de superficies de cocción, lo cual las hace inapropiadas para su utilización a altas temperaturas. Una capa de protección para superficies de cocción exige unos materiales que son térmicamente estables a unas temperaturas hasta de 800 °C y que son capaces de soportar las altas tensiones termo-mecánicas que aparecen entre el material vitrocerámico y la capa de protección.

Por medio del documento de modelo de utilidad alemán DE 201 06 167 U1 se ha conocido una encimera de cocina con una placa de material vitrocerámico como superficie de cocción, que está provista de una capa transparente protectora contra los arañazos, que puede ser formada, entre otras cosas, por una capa de material duro. Como materiales para esta capa transparente se mencionan, entre otros, unos óxidos metálicos tales como óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de itrio, óxido de estaño, óxido de indio y combinaciones de ellos. La deposición de los materiales se puede efectuar de acuerdo con este documento mediante una técnica de SOL GEL, por un procedimiento de CVD, en particular por el procedimiento de PICVD y por pulverización catódica.

Con los procedimientos conocidos para la producción de capas de materiales duros, como se han descrito por ejemplo en los documentos DE 42 01 914 A1 y DE 201 06 167 U1 más arriba mencionados, las capas son depositadas típicamente en estado amorfo o en una estructura parcialmente cristalina. Tales capas, en el caso de un uso prolongado en las zonas calientes o respectivamente en el caso de una máxima carga térmica, experimentan unas modificaciones desventajosas. Así, en estas zonas las capas se pueden decolorar mediante

5 una compactación inducida térmicamente o respectivamente se enturbian por cristalización, con la consecuencia de que las zonas calientes se vuelven llamativas ópticamente. Además, se puede llegar a una asperización en el intervalo de 1 a 1.000 nm. La asperización propiamente dicha ya puede dar lugar a una llamatividad óptica, conduciendo las cavidades resultantes de modo adicional a una limpieza dificultada. La problemática de la cristalización en las zonas calientes agudiza un fallo mecánico de la capa de protección contra los arañazos. Al realizarse la cristalización, se modifica la constitución de la capa, de manera tal que resultan grietas en la capa. Mediante la pérdida de la coherencia lateral, la capa ya no ofrece ninguna protección especial contra los arañazos.

10 Con el fin de conferir por ejemplo al óxido de zirconio una más alta estabilidad térmica es conocido (véase la cita de G. Wehl y colaboradores, Proc. CVD-VII, 536 (1979)), añadir a éste unos denominados agentes estabilizadores constituidos a base de óxido de itrio, óxido de magnesio u óxido de calcio. Sin embargo, una tal capa, producida con los procedimientos conocidos, tiene una pequeña densidad, de modo que una tal capa es porosa.

15 El procedimiento que se ha descrito en el documento US 4 920 014 para la producción de una tal capa constituida a base de un óxido de zirconio estabilizado intenta resolver este problema mediante el recurso de que mediante el procedimiento de CVD y unos parámetros del procedimiento ajustados con exactitud, tales como la temperatura del sustrato, el momento y la duración de la aportación de las sustancias reaccionantes, etc., la capa es depositada de tal manera que ella tiene únicamente uno o dos planos cristalinos orientados paralelamente a la superficie del sustrato. Dejando aparte un gasto muy alto del procedimiento, unas capas cristalinas de este tipo siguen teniendo todavía una superficie áspera.

20 A partir del sector de uso de la tecnología de las turbinas, es conocido que unas capas que han crecido en forma de columnas poseen una capacidad de resistencia especialmente alta frente a unas rápidas cargas alternas térmicas. Así, el documento US 4 321 311 describe la utilización de una capa cerámica que ha crecido en forma de columnas como una protección térmica para componentes metálicos de la construcción de turbina. Las capas que en el presente caso se describen tienen sin embargo, a causa de sus gruesas estructuras cristalinas, una gran aspereza o respectivamente porosidad.

25 Las superficies ásperas y porosas se ensucian con rapidez y son difíciles de limpiar. Además de esto, ellas no son claramente transparentes desde el punto de vista óptico, sino que actúan dispersando grandemente a la luz y no son apropiadas para unos usos con unas superficies ópticamente agradables.

30 En el caso de otros cuerpos ópticamente transparentes constituidos a base de vidrio o de un material vitrocerámico, que están sometidos a unas altas temperaturas de empleo, p.ej. cristales de mirillas de chimeneas, cristales de hornos de cocción para hogares de pirólisis, etc, los problemas de protección contra los arañazos son muy parecidos a los que se plantean en las superficies de cocción.

El invento está basado en la misión de poner a disposición una capa de protección transparente para un cuerpo, que sea resistente a los arañazos y al desgaste, que soporte permanentemente unas altas cargas térmicas a unas temperaturas hasta de 800 °C así como que tenga una superficie permanentemente lisa y ópticamente agradable.

35 Se consideran como transparentes en este contexto aquellas capas de protección que tienen una permeabilidad o respectivamente una permeabilidad parcial para radiaciones del espectro electromagnético en las regiones de los rayos IR (infrarrojos) y de la luz visible de la radiación óptica, de manera preferida en el intervalo de desde aproximadamente 200 nm hasta 3 µm.

40 La solución para este problema se consigue con una capa de protección constituida de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 33.

45 La reivindicación 1 describe una capa de protección transparente para una encimera de cocina y/o un dispositivo de cocción, que comprende por lo menos una capa de material duro y que está caracterizada porque la capa de material duro comprende por lo menos dos capas parciales, comprendiendo una primera capa parcial un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable, con por lo menos dos componentes metálicos, y comprendiendo una segunda capa parcial un óxido metálico cristalino o nitruro de silicio.

50 Conforme al invento, una capa de protección transparente para un cuerpo, que se compone por lo menos a base de una capa de material duro, tiene por lo menos una capa de material duro que comprende un óxido metálico cristalino, con por lo menos una capa intermedia constituida a base de un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable, comprendiendo el óxido mixto un óxido metálico con por lo menos dos componentes metálicos y estando dispuesta la capa intermedia entre unas capas parciales de la capa de material duro que comprende un óxido metálico cristalino.

De acuerdo con el invento, otra capa de protección transparente adicional para un cuerpo, que se compone por lo menos a base de una capa de material duro, tiene por lo menos una capa de material duro que comprende un óxido

mixto amorfo que es térmicamente estable con por lo menos una capa intermedia constituida a base de un óxido metálico cristalino, comprendiendo el óxido mixto un óxido metálico con por lo menos dos componentes metálicos y estando dispuesta la capa intermedia entre unas capas parciales de la capa de material duro que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable.

5 Conforme al invento, otra capa de protección transparente adicional para un cuerpo, que se compone de por lo menos una capa de material duro, tiene para esto por lo menos dos capas parciales, comprendiendo una primera capa parcial un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable con por lo menos dos componentes metálicos y comprendiendo una segunda capa parcial un óxido metálico cristalino.

10 Unos típicos espesores de capa para unas capas de protección contra los arañazos y de material duro están situados en el intervalo de 100 a 20.000 nm, y en el caso de unos revestimientos para vidrio y un material vitrocerámico están situados en el intervalo entre 1.500 y 5.000 nm.

15 Si tales capas de protección contra los arañazos y de material duro, que se distinguen por su cristalinidad y morfología predominantes (que se describirán en lo sucesivo como "morfología cristalina") son interrumpidas por unas capas intermedias amorfas constituidas a base de unos óxidos mixtos que son térmicamente estables, en particular mediante unas capas intermedias con un espesor situado en el intervalo de 10 a 500 nm, de manera preferida en el intervalo de 50 a 300 nm, se compensan las tensiones intrínsecas de las capas y además de ello se generan unas superficies densas de las capas. Habiendo de entenderse como capas amorfas unas capas que tienen una estructura predominantemente amorfa.

20 De manera análoga a esto, unas capas de protección contra los arañazos y de materiales duros que se distinguen por su "morfología amorfa" pueden ser interrumpidas por medio de unas capas intermedias cristalinas constituidas a base de unos óxidos metálicos, en particular por medio de unas capas intermedias que tienen un espesor situado en el intervalo de 10 a 500 nm, de manera preferida en el intervalo de 50 a 300 nm, por lo que también en el presente caso se compensan unas tensiones intrínsecas de las capas y además de ello se pueden generar unas superficies densas de las capas.

25 Se consigue el mismo efecto también ya en el caso de unas capas de material duro que se componen de por lo menos dos capas parciales, de las que una capa parcial se compone de un óxido metálico cristalino con una denominada morfología cristalina y otra capa parcial se compone de un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable.

30 El espesor de las capas parciales de todas las mencionadas capas de protección conformes al invento está situado de manera ventajosa en el intervalo de 10 a 500 nm, de manera preferida en el intervalo de 50 a 200 nm.

35 Tales capas de protección son también duraderamente estables en el caso de unas altas temperaturas de funcionamiento largamente persistentes, tal como las que aparecen por ejemplo típicamente en el caso de unas superficies de cocción. No aparecen ni enturbiamientos ni formaciones de grietas. La morfología de las capas genera una elevada resistencia a los arañazos de tales capas, hace posible una transmisión óptica ampliamente no obstaculizada y evita unos efectos perturbadores causados por una dispersión de la luz.

Se alcanza una estabilidad térmica elevada cuando las capas constituidas a base de un óxido metálico cristalino comprendan un óxido metálico que se encuentra en una fase cristalina térmicamente estable. Estas capas pueden comprender para esto por ejemplo óxido de aluminio u óxido de zirconio en que se encuentran en unas fases cristalinas térmicamente estables.

40 Se encontró que unas capas conformes al invento, en particular con unas capas de material duro constituidas a base de óxido de zirconio en una fase cristalina térmicamente estable y unas capas intermedias constituidas a base de un óxido de titanio y aluminio son apropiadas sobre todo para unas capas de protección transparentes, en especial ópticamente agradables y térmicamente estables en alta medida. Por medio de la capa intermedia se genera una morfología densa en especial térmicamente estable de la capa de material duro, que además de ello es resistente a los arañazos en alta medida. Es ventajoso en este contexto el hecho de que las capas de óxido de zirconio pueden ser estabilizadas mediante la adición de otros óxidos metálicos tales como óxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de tántalo, óxido de niobio, óxido de escandio, óxido de titanio o unas combinaciones de éstos, pero en particular mediante la adición de 0,5 a 50 % en moles de  $Y_2O_3$ , de manera ventajosa mediante la adición de 0,5 a 10 % en moles de  $Y_2O_3$ , y de manera especialmente óptima mediante la adición de 4 % en moles de  $Y_2O_3$ , en una fase cristalina a altas temperaturas, de tal manera que ellas ya no experimenten ninguna clase de modificaciones estructurales dependientes de la temperatura, por lo menos en la región de temperaturas (hasta de como máximo 800 °C) que es relevante para sistemas de cocción.

Por lo demás, es ventajoso en este contexto el hecho de que determinados óxidos mixtos metálicos, en particular un óxido de titanio y aluminio, mantienen su estructura amorfa también bajo altas cargas térmicas y por consiguiente

son especialmente apropiados como una capa amorfa en combinación con unas capas que tienen una denominada morfología cristalina.

Mediante tales combinaciones de capas, la capa de protección se vuelve especialmente insensible frente a cargas mecánicas y térmicas.

- 5 Junto a un óxido de titanio y aluminio son posibles, sin embargo, también otros óxidos mixtos que son térmicamente estables con por lo menos dos componentes metálicos de los elementos Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, Cr, Zn, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi y/o Th como un material para las capas amorfas.

- 10 Si las capas intermedias no deben influir en lo posible sobre la impresión óptica ni sobre la transparencia de la capa de protección, la capa intermedia puede tener aproximadamente el mismo índice de refracción que el de las capas parciales de la capa de material duro. Sin embargo también es posible, con el fin de conseguir una impresión óptica modificada, escoger unas capas con diferentes índices de refracción. A través de unas apropiadas combinaciones de materiales, pero también por medio de una variación del índice de refracción de la capa que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable a lo largo de la relación cuantitativa de los componentes metálicos, están a disposición en el presente caso numerosas y variadas posibilidades.

- 15 Si se escoge por ejemplo un óxido de zirconio estabilizado para la capa de material duro con un índice de refracción de aproximadamente 2,1 y un  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  con  $0 < x < 1$ , en el que el índice de refracción, por ajuste de unas determinadas relaciones cuantitativas del titanio al aluminio, es ajustable en el intervalo de  $1,55 \leq n \leq 2,50$ , se puede producir tanto una capa intermedia adaptada al índice de refracción, que no tiene ninguna influencia sobre el aspecto óptico, como también una capa intermedia que difiere en el índice de refracción, que hace posible una estructuración del aspecto óptico dentro de unos límites previamente establecidos. Partiendo de una constitución optimizada de las capas existe por consiguiente la posibilidad de producir, mediante mantenimiento de las propiedades mecánicas optimizadas, mediante una ligera variación de la relación cuantitativa del titanio al aluminio, diferentes aspectos ópticos de una capa de protección óptima para diferentes sectores de uso y/o clientes.

- 25 Otra capa de protección transparente conforme al invento para un cuerpo tiene asimismo por lo menos una capa de material duro, estando compuesta ésta a base de por lo menos dos capas parciales y comprendiendo una capa parcial nitruro de silicio y comprendiendo la otra capa parcial un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable.

- 30 También en el presente caso las tensiones intrínsecas de capa de la capa de material duro son compensadas y además de ello se producen unas superficies densas de las capas. Las explicaciones más arriba dadas acerca de las capas constituidas a base de unos óxidos mixtos amorfos que son térmicamente estables, son análogamente pertinentes para el empleo en combinación con unas capas parciales constituidas a base de nitruro de silicio.

- 35 La capa de protección transparente puede tener, además de la capa de material duro, que tiene por lo menos dos capas parciales según las explicaciones arriba dadas, todavía una o varias otras capas de material duro transparentes, de manera preferida constituidas a base de un óxido metálico o de nitruro de silicio. Éstas no deben de contener obligatoriamente asimismo unas capas parciales y se pueden componer por ejemplo a base del mismo óxido mixto amorfo que es térmicamente estable o del óxido metálico cristalino de una capa intermedia y/o de una capa parcial.

Los cuerpos que han de ser revestidos pueden ser decorados adicionalmente por debajo, por encima o dentro de la capa de protección.

- 40 Unas capas de protección transparentes conformes al invento tienen unas superficies muy densas y lisas y la aspereza de la superficies tiene un valor de  $R_a < 50$  nm, en una forma preferida de realización un valor de  $R_a < 30$  nm, y de manera especialmente preferida un valor de  $R_a < 20$  nm.

- 45 Por lo demás, puede ser deseado conseguir una calidad superficial especialmente alta del cuerpo revestido. Para esto, en una o varias etapas de pulimentación, que son apropiadas para mejorar la pequeña aspereza superficial remanente hasta llegar a un valor de  $R_a$  de 1 nm, la superficie puede ser de nuevo retocada.

- 50 Unas capas de protección transparentes conformes al invento se pueden producir con unos procedimientos de CVD (deposición química desde la fase de vapor) o de PVD (deposición física desde la fase de vapor), pero para la producción de unas capas de óxidos metálicos cristalinos son adecuados de manera preferida unos procedimientos reactivos de PVD o unos procedimientos reactivos de PVD apoyados en rayos iónicos, en particular unos procedimientos reactivos de pulverización catódica o unos procedimientos reactivos de pulverización catódica apoyados en rayos iónicos. Para unos revestimientos industriales se toman en consideración en primer término unos procedimientos reactivos de pulverización catódica con magnetron.

Las capas de protección conformes al invento son apropiadas para el revestimiento de los más diferentes cuerpos, que sobre todo deben de tener una alta resistencia a los arañazos y una alta estabilidad térmica. Por lo demás, ellos hacen posible un aspecto óptico y una transparencia agradables. Ellas son especialmente apropiadas como capas de protección para vidrio, un material vitrocerámico o unos cuerpos constituidos a base de otros materiales cristalinos no metálicos, pero no están limitadas a estos materiales. Así, el revestimiento de unos cuerpos constituidos a base de un material sintético es igualmente posible, con el fin de mejorar por ejemplo la calidad superficial y las propiedades de barrera de unos recipientes de materiales sintéticos.

De modo especialmente ventajoso, la capa de protección es apropiada para revestir a superficies de cocción de un material vitrocerámico. En el presente caso predominan las exigencias de una alta resistencia a los arañazos, de una alta estabilidad térmica y de un aspecto ópticamente agradable, que se pueden satisfacer con el revestimiento conforme al invento.

El invento debe de ser explicado en lo sucesivo con ayuda de unos ejemplos de realización. Para esto muestran:

la Figura 1: un sustrato con una capa de protección transparente que tiene una capa de material duro

la Figura 2: un sustrato con una capa de protección transparente que tiene dos capas de material duro

15 la Figura 3: un sustrato con una capa de protección transparente que tiene tres capas de material duro

la Figura 4: los difractogramas de unas capas de óxidos de titanio y aluminio con diferentes índices de refracción después de unos atemperamientos a 650 °C y 850 °C

Figura 5: una recopilación en forma de tabla de las relaciones cuantitativas de Al:Ti acerca de los difractogramas de capas de óxidos de titanio y aluminio que se representan en la Fig. 3.

20 Las Figuras 1 hasta 3 muestran unas representaciones esquemáticas de unas posibles variantes de capas de protección conformes al invento para efectuar el revestimiento de unos sustratos (1). El invento no está restringido a estas variantes, sino que ofrece muchísimas más posibilidades de uso, que no se pueden ejecutar todas ellas de un modo individual.

25 En la Figura 1, un sustrato (1) está revestido con una capa de material duro (2). La capa de material duro (2) tiene tres capas intermedias (2b) constituidas a base de un óxido de titanio y aluminio amorfo. Las capas intermedias (2b) están dispuestas entre cuatro capas parciales (2a) constituidas a base de un óxido de zirconio cristalino estabilizado con itrio. El espesor de capa de las capas intermedias (2b) y de las capas parciales (2a) es en cada caso de 300 nm, y el espesor global de capa de la capa de material duro (2) es de 2.100 nm.

30 En la Figura 2, un sustrato (1) está revestido con dos capas de material duro (2, 3). La primera capa de material duro (2) tiene dos capas intermedias (2b) constituidas a base de un óxido de titanio y de aluminio amorfo, teniendo la capa intermedia (2b) diferentes espesores de capa (200 nm y 100 nm). Las capas intermedias (2b) están dispuestas entre tres capas parciales (2a) constituidas a base de un óxido de zirconio cristalino estabilizado con itrio, teniendo las tres capas parciales (2a) unos espesores de 500 nm, 300 nm y 300 nm. El espesor global de capa de la primera capa de material duro (2) es de 1.400 nm. La segunda capa de material duro (3) es una capa individual constituida a base de un óxido de titanio y de aluminio amorfo y tiene un espesor de 300 nm.

35 En la Figura 3, un sustrato (1) está revestido con tres capas de material duro (2, 3 y 4). La primera capa de material duro (2) es una capa individual constituida a base de un óxido de titanio y aluminio amorfo y tiene un espesor de 300 nm. La segunda capa de material duro (3) tiene dos capas intermedias (3b) constituidas a base de un óxido de titanio y aluminio amorfo, teniendo la capa intermedia (3b) diferentes espesores de capa (200 nm y 300 nm). Las capas intermedias (3b) están dispuestas entre tres capas parciales (3a) constituidas a base de un óxido de zirconio cristalino estabilizado con itrio, teniendo las tres capas parciales (3a) unos espesores de 500 nm, 300 nm y 300 nm. El espesor global de capa de la segunda capa de material duro (3) es de 1.600 nm. La tercera etapa de material duro (4) es asimismo una capa individual, ella se compone de un óxido de titanio y aluminio amorfo o de nitruro de silicio y tiene un espesor de 300 nm.

45 Por lo demás, fueron investigadas las propiedades de una capa intermedia conforme al invento que está constituida a base de un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable con por lo menos dos componentes metálicos, en el presente caso en especial un óxido de titanio y aluminio.

Para esto unos sustratos fueron revestidos en cada caso con una capa intermedia de  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  ( $0 < x < 1$ ) con un espesor de capa de 500 nm.

5 Para efectuar la variación del índice de refracción entre los valores posibles como mínimo y como máximo de  $1,55 \leq n \leq 2,50$  se ajustaron diferentes proporciones cuantitativas de aluminio y titanio en el proceso de revestimiento. Las relaciones que se ajustan en las capas fueron medidas mediante un EDX (equipo dispersor de energía). A partir de las proporciones expresadas en % en átomos (%At), que se midieron, es determinable la respectiva relación cuantitativa. Los valores individuales para las proporciones cuantitativas expresadas en % en átomos de titanio y aluminio, y de la correspondiente relación cuantitativa de Ti:Al así como los correspondientes índices de refracción pueden tomarse de la recopilación en la Figura 5.

Con el aumento del contenido de aluminio se disminuye el índice de refracción  $n$  de la capa.

10 A continuación los substratos revestidos fueron sometidos durante 1 hora a una carga térmica a una temperatura de  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  o respectivamente  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

15 Las investigaciones por rayos X, que se representan en la Figura 4, de las muestras individuales después del atemperamiento con  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  o respectivamente con  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  muestran que solamente la capa que en cada caso es la más pobre en aluminio con  $n = 2,34$  muestra unos puntos de partida para la formación de la fase de anatasa. Sin embargo son suficientes ya unas pequeñas cantidades de aluminio, con el fin de impedir una formación de cristales en el caso de unas cargas con altas temperaturas. Todas las capas investigadas no mostraron ningún fenómeno de enturbiamiento.

20 Esto demuestra que estas capas intermedias son unas capas amorfas térmicamente estables y son apropiadas para las capas de protección conformes al invento. Ellas pueden ser empleadas de manera preferida en la región de altas temperaturas, puesto que ellas permanecen estructuralmente estables incluso bajo unas cargas térmicas extremadas de más de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y no presentan enturbiamientos de ningún tipo.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Capa de protección transparente para una encimera de cocina y/o un dispositivo de cocción, que tiene por lo menos una capa de material duro, caracterizada por que la capa de material duro comprende por lo menos dos capas parciales, comprendiendo una primera capa parcial un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable con por lo menos dos componentes metálicos y comprendiendo una segunda capa parcial un óxido metálico cristalino o nitruro de silicio.
2. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la primera capa parcial que comprende el óxido mixto amorfo que es térmicamente estable está dispuesta como una capa intermedia entre unas capas parciales de la segunda capa parcial que comprende el óxido metálico cristalino.
- 10 3. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la segunda capa parcial que comprende el óxido metálico cristalino está dispuesta como una capa intermedia entre unas capas parciales de la primera capa parcial que comprende el óxido mixto amorfo que es térmicamente estable.
- 15 4. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que el espesor global de capa de una capa de material duro está situado en el intervalo de 100 a 20.000, de manera preferida entre 500 y 10.000 nm y de manera especialmente preferida entre 1.500 y 5.000 nm.
5. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que el espesor de las capas intermedias está situado en el intervalo de 10 a 500 nm, de manera preferida en el intervalo de 50 a 300 nm.
- 20 6. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que el espesor de las capas parciales está situado en el intervalo de 10 a 500 nm, de manera preferida en el intervalo de 50 a 300 nm.
7. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que las capas parciales que comprenden un óxido metálico cristalino y/o las capas intermedias que comprenden un óxido metálico cristalino comprenden un óxido metálico en una fase cristalina térmicamente estable.
- 25 8. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que las capas parciales que comprenden un óxido metálico cristalino y/o las capas intermedias que comprenden un óxido metálico cristalino, comprenden óxido de aluminio en una fase cristalina térmicamente estable.
9. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que las capas parciales que comprenden un óxido metálico cristalino y/o las capas intermedias que comprenden un óxido metálico cristalino, comprenden óxido de zirconio en una fase cristalina térmicamente estable.
- 30 10. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada por que con el óxido de zirconio para realizar la estabilización de la fase cristalina térmicamente estable se mezcla por lo menos otro componente adicional.
- 35 11. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada por que el componente estabilizador es un óxido o una combinación de óxidos que se toma entre el conjunto formado por óxido de itrio, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de tántalo, óxido de niobio, óxido de escandio, óxido de titanio o entre el conjunto de los óxidos de elementos lantanoides tales como p.ej. óxido de lantano u óxido de cerio.
- 40 12. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 hasta 11, caracterizada por que las capas parciales que comprenden óxido de zirconio y/o las capas intermedias que comprenden óxido de zirconio contienen adicionalmente el componente óxido de hafnio.
13. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, caracterizada por que las capas parciales que comprenden óxido de zirconio y/o las capas intermedias que comprenden óxido de zirconio contienen como componente estabilizador de 0,5 a 50 % en moles de  $Y_2O_3$ , de manera preferida de 1 a 10 % en moles de  $Y_2O_3$ , y de manera especialmente preferida de 1,0 hasta 7,5 % en moles de  $Y_2O_3$ .
- 45 14. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada por que las capas parciales que comprenden óxido de zirconio y/o las capas intermedias que comprenden óxido de zirconio contienen como componente estabilizador 4 % en moles ( $\pm 1$  % en moles) de  $Y_2O_3$ .

15. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que dentro de una capa de material duro la capa que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable tiene aproximadamente el mismo índice de refracción que el de una capa que comprende un óxido metálico cristalino.
- 5 16. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que el índice de refracción  $n$  de la capa intermedia que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable y/o de la capa parcial que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable se puede hacer variar a través de la relación cuantitativa de los componentes metálicos.
- 10 17. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que la capa intermedia que comprende un óxido amorfo que es térmicamente estable y/o la capa parcial que comprende un óxido mixto térmicamente estable, contiene(n) por lo menos dos componentes metálicos de los elementos Li, Be, Na, Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, Cr, Zn, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi y/o Th.
- 15 18. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada por que la capa intermedia que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable y/o la capa parcial que comprende un óxido mixto térmicamente estable, comprende(n) un óxido de titanio y aluminio.
19. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizada por que la capa que comprende un óxido de titanio y aluminio se compone a base de  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  con  $0 < x < 1$ .
- 20 20. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizada por que el índice de refracción  $n$  de la capa que comprende un óxido de titanio y aluminio es ajustable a través de la relación cuantitativa de titanio y de aluminio con  $1,55 \leq n \leq 2,50$ .
21. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que ésta tiene otra capa de material duro transparente adicional.
- 25 22. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada por que la otra capa de material duro adicional comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable, teniendo el óxido mixto por lo menos dos componentes metálicos.
- 30 23. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 22, caracterizada por que la otra capa de material duro contiene los mismos componentes que una capa intermedia que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable y/o que una capa parcial que comprende un óxido mixto amorfo que es térmicamente estable.
24. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada por que la otra capa de material duro adicional comprende un óxido metálico cristalino.
- 35 25. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 24, caracterizada por que la otra capa de material duro adicional tiene los mismos componentes que una capa intermedia que comprende un óxido metálico cristalino y/o que una capa parcial cristalina que comprende un óxido cristalino.
26. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada por que la otra capa de material duro adicional comprende óxido de silicio u óxido de aluminio.
27. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizada por que la otra capa de material duro adicional comprende nitruro de silicio.
- 40 28. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que la aspereza de la superficie tiene un valor de  $R_a < 50$  nm, de manera preferida un valor de  $R_a < 30$  nm, y de manera especialmente preferida un valor de  $R_a < 20$  nm.
29. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que la capa de protección se puede producir con un procedimiento de CVD o PVD.
- 45 30. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 29, caracterizada por que la capa de protección se puede producir con un procedimiento reactivo de PVD.

31. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 30, caracterizada por que la capa de protección se puede producir con un procedimiento reactivo de pulverización catódica, de manera preferida con un procedimiento reactivo de pulverización catódica con magnetrón.
- 5 32. Capa de protección transparente de acuerdo con la reivindicación 30 ó 31, caracterizada por que el revestimiento se puede producir con un procedimiento reactivo de PVD apoyado en rayos iónicos.
33. Capa de protección transparente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por su utilización para revestir unos cuerpos constituidos a base de vidrio, de un material vitrocerámico o de otros materiales cristalinos no metálicos así como de unos cuerpos constituidos a base de un material sintético.

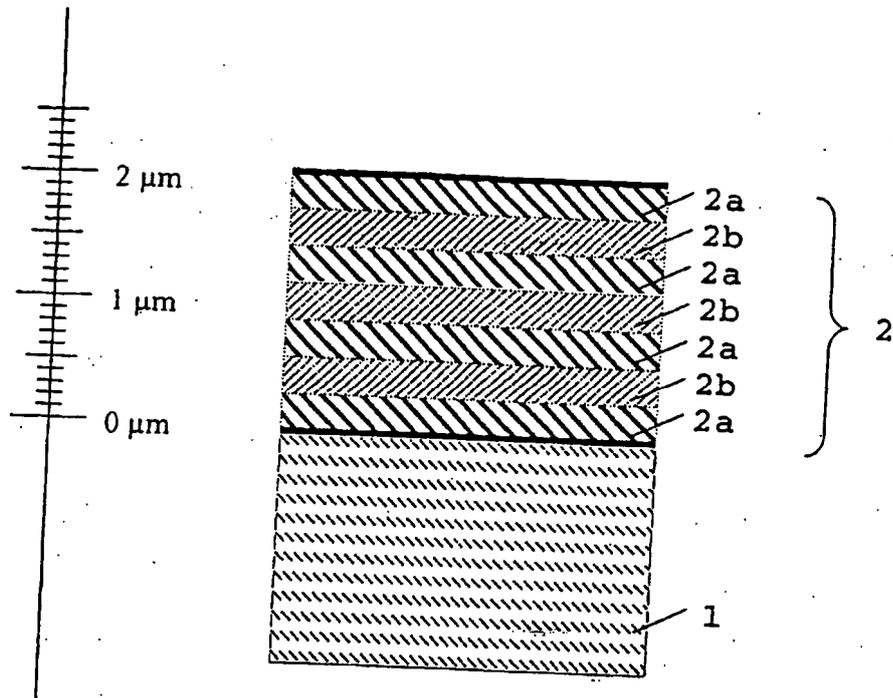


Fig. 1

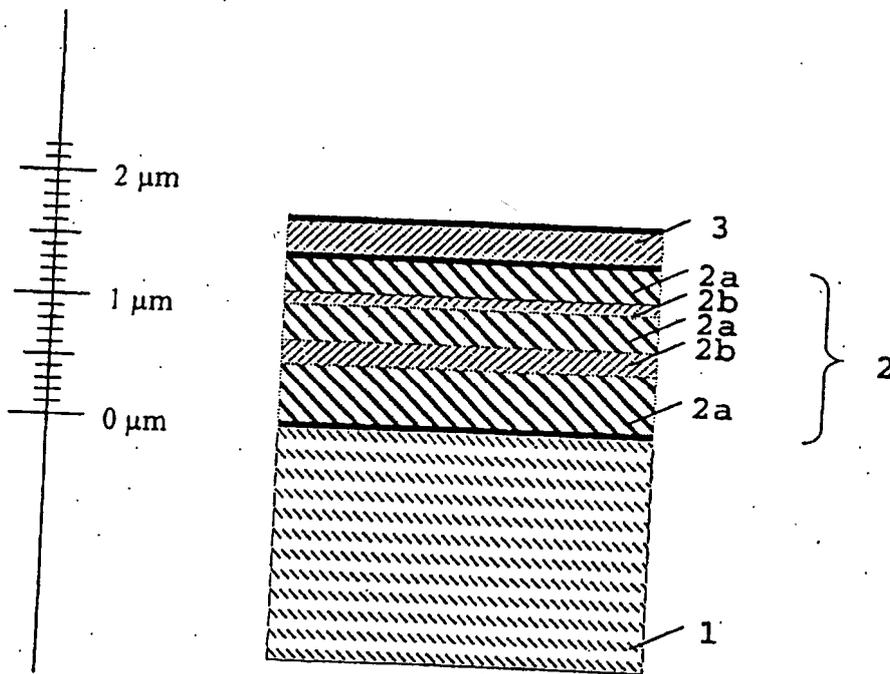


Fig. 2

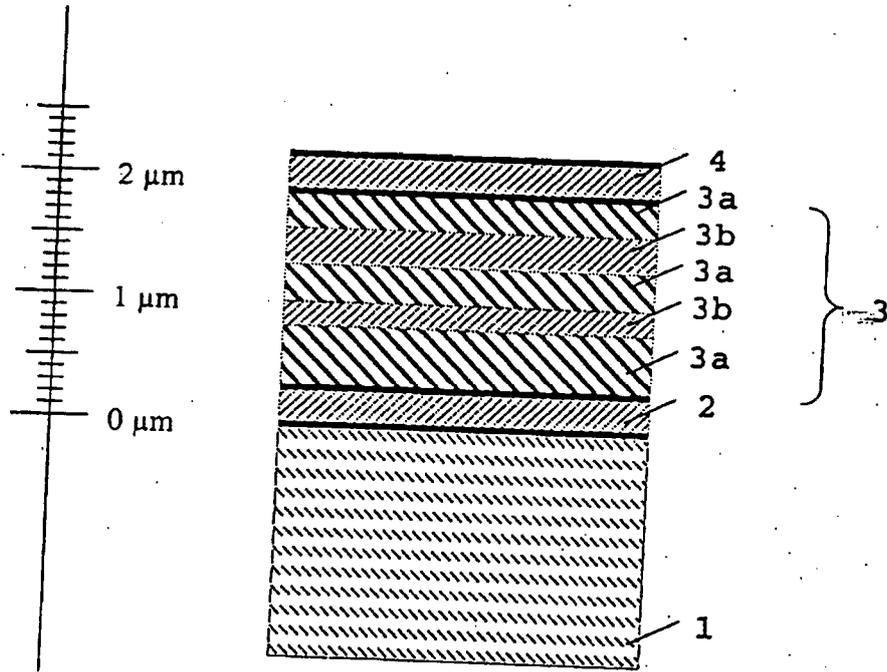


Fig. 3

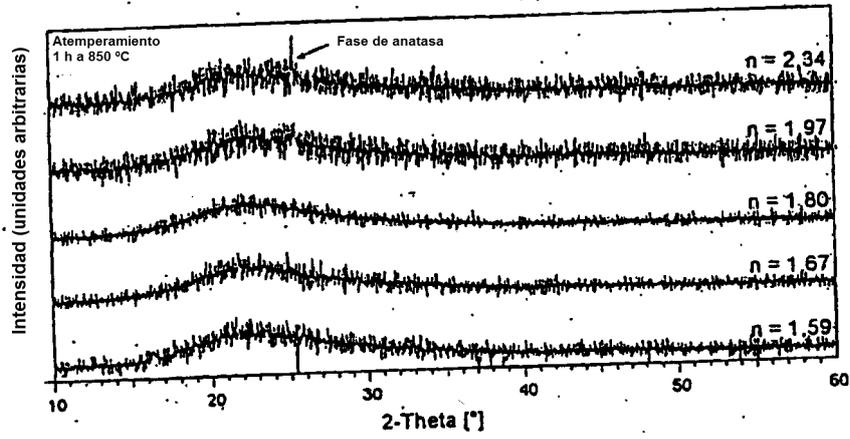
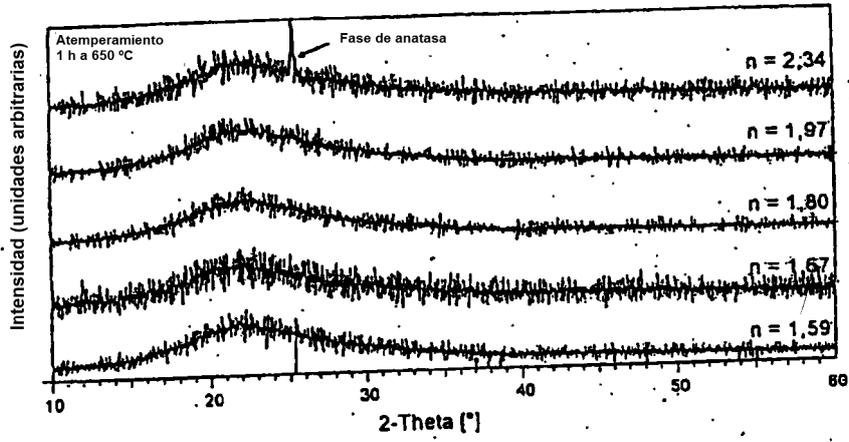


Fig. 4

| Ti [% en átomos] | Al [% en átomos] | Ti:Al  | n     |
|------------------|------------------|--------|-------|
| 3,76             | 0,98             | 3,84:1 | 2,34  |
| 2,83             | 3,98             | 1:1,41 | 1,97  |
| 2,24             | 6,5              | 1:2,9  | 1,8   |
| 1,85             | 8,95             | 1:4,84 | 1,67  |
| 0,57             | 13,13            | 1:23   | 1,587 |

Fig. 5