

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 500**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

C03C 17/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2011** **PCT/EP2011/000140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2011** **WO2011085995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2011** **E 11700802 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017** **EP 2523915**

54 Título: **Material compuesto de vidrio o cerámica de vidrio, así como procedimiento para su obtención**

30 Prioridad:

14.01.2010 DE 102010004741

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

24.05.2017

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (100.0%)
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE**

72 Inventor/es:

**HENZE, INKA;
SPENGLER, STEFAN;
BOCKMEYER, MATTHIAS;
RUDIGIER-VOIGT, EVELINE;
SWEECK, TAMARA y
GROS, OLIVER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 613 500 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

Material compuesto de vidrio o cerámica de vidrio, así como procedimiento para su obtención

Descripción

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un material compuesto decorativo, así como a un procedimiento para su obtención, la invención se refiere en especial a la obtención de un material compuesto de vidrio o cerámica de vidrio. La invención se refiere además a un material compuesto que presenta la apariencia de acero refinado pulido.

Antecedentes de la invención

- 10 Son conocidos elementos de vidrio que presentan la apariencia de acero, en especial acero refinado, al menos por zonas. Tales elementos de vidrio se emplean, por ejemplo, en el sector de la cocina, en especial en hornos o para vitrificaciones en el sector de la arquitectura, como puertas. En este caso, por ejemplo un disco transparente de vidrio o cerámica de vidrio puede estar provisto de una superficie de apariencia metálica, de modo que se produce la impresión de que el disco está enmarcado en metal. Para conseguir tal apariencia metálica, por la práctica es conocido, por ejemplo, laminar una hoja metálica o una hoja con apariencia metálica.

- 15 Esta lámina está estructurada generalmente, y de este modo se puede aproximar a la apariencia de acero refinado pulido. Aplicada en el lado delantero, es decir, en el lado con el que entra en contacto el usuario, tal lámina se deteriora mecánicamente con rapidez, o se desprende del sustrato de vidrio.

- 20 Si bien la lámina aplicada en el reverso no se somete a fuerte carga, debido a las humedades elevadas que se presentan de manera acrecentada en la cocina, y especialmente en electrodomésticos, en el caso de tal unión se llega fácilmente a la deslaminación. Las uniones sin bastidor muestran frecuentemente efectos de deslaminación partiendo de los cantos.

- 25 Además, para el especialista son conocidas uniones decorativas estructuradas debidas a impresión múltiple, análogamente a la obtención decorativa para suelos laminados. En este caso se obtienen estructuras mediante impresiones decorativas de diferentes colores. La impresión óptica es difícil de obtener, y está limitada a un lado de proyección. Además, es extremadamente complicado aplicar por medio de un procedimiento de impresión convencional un revestimiento estructurado que tenga una apariencia metálica.

Tarea de la invención

- 30 Por consiguiente, la invención tiene por misión poner a disposición un procedimiento por medio del cual se pueda obtener de manera sencilla un sustrato, en especial un sustrato de vidrio o cerámica de vidrio, con un revestimiento decorativo, estructurado.

En especial se debe posibilitar la puesta a disposición de un sustrato cuya apariencia sea acero refinado mateado por pulido.

Descripción de la invención

- 35 La tarea de la invención se resuelve ya mediante un procedimiento para la obtención de un material compuesto, así como por un material compuesto según una de las reivindicaciones independientes.

De las respectivas reivindicaciones subordinadas se pueden extraer formas de realización o perfeccionamientos de la invención preferentes.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material compuesto decorativo, en especial un material compuesto de vidrio o cerámica de vidrio, con dos capas superpuestas al menos parcialmente.

- 40 Según el procedimiento se aplica una capa sol-gel sobre un sustrato, preferentemente transparente. Además del sustrato de vidrio o cerámica de vidrio empleado preferentemente, también se puede emplear, por ejemplo, un sustrato de material sintético, en especial un sustrato de material sintético transparente.

Según definición, las capas sol-gel presentan estructura inorgánica, y son capas obtenidas en el proceso sol-gel o capas polímeras híbridas, que presentan también retículos orgánicos o aditivos orgánicos, además de los componentes inorgánicos. Opcionalmente, a la capa sol-gel se pueden añadir polisiloxanos. La síntesis de tales materiales estratificados es conocida por el especialista.

- 5 Según la invención, la capa sol-gel se estructura. Se entiende por estructuración la obtención de una superficie de configuración tridimensional, es decir, una superficie que no presente configuración lisa.

Seguidamente se aplica una capa que comprende al menos un metal sobre la capa sol-gel estructurada, que genera una apariencia decorativa.

- 10 Según definición, una capa que comprende un metal en el sentido de la invención es una capa metálica, o bien una capa que contiene al menos parcialmente metal o componentes de apariencia metálica, o una capa que, debido a una pigmentación, presenta una apariencia metálica, en especial una capa decorativa o un sistema de esmalte, o sistemas multicapa ópticos, que presentan propiedades reflectantes y/o de color debido a capas aisladas de diferentes propiedades ópticas.

- 15 También se puede emplear una pintura de abrillantado. En este caso se trata generalmente de resinas metálicas disueltas, a partir de las cuales se forma a temperaturas más elevadas una capa de óxido metálico delgada con apariencia de color o metálica.

También es concebible el empleo de un esmalte que contiene partículas de metal u óxido metálico.

- 20 Los inventores han descubierto que, a través de una capa sol-gel estructurada, se puede poner a disposición un relieve que puede comprender estructuras, como por ejemplo la del metal pulido, y que sirve como soporte para una capa que comprende metal, por medio de la cual se puede obtener la apariencia de metal. En este caso, debido al procedimiento empleado, como es el caso también, por ejemplo, para hojas laminadas, se puede garantizar que los objetos puestos a disposición presenten estructuras idénticas. En principio es posible realizar también estructuras menores que 100 nm.

- 25 Debido a sus componentes inorgánicos, reactivos, las capas sol-gel forman generalmente una unión sensiblemente mejor, en especial química, con superficies de vidrio o cerámica de vidrio, que la que se produce, por ejemplo, en el caso de hojas laminadas, o capas gruesas aplicadas de esmalte.

Por lo tanto, el material compuesto obtenido según la invención se distingue por una resistencia mecánica elevada, así como por una fácil obtención.

- 30 Los materiales sol-gel según definición se pueden aplicar con procedimientos conocidos por el especialista, como procedimientos de revestimiento en fase líquida, a modo de ejemplo inmersión, pulverización, revestimiento por centrifugado, impresión por tampón, inyección de tinta, revestimiento por rodillo, vertido por ranura, serigrafía, impresión DoD (Drop-on-Demand), etc. Son especialmente preferentes procedimientos que pueden revestir el sustrato en toda su superficie de manera opcional, o parcialmente.

- 35 En una forma de realización especial según la invención, la capa estructurada se puede aplicar también a través de una tecnología de transferencia.

En una forma especial de realización de la invención, la capa sol-gel se endurece previamente antes de la estructuración, en especial por vía térmica, o por medio de un proceso fotoquímico.

Según definición, la estructuración de las capas sol-gel se efectúa con ayuda de un proceso de estampado.

- 40 El endurecimiento previo de la capa puede servir, a modo de ejemplo, para que aumente su viscosidad, de modo que las estructuras aplicadas no se nivelan por sí mismas, sino que preferentemente se transfieren a la capa. Está previsto endurecer por vía fotoquímica la capa durante el contacto con una herramienta de estampado, por medio de la cual se lleva la estructura a la capa.

- 45 Para la obtención de la herramienta de estampado, en lo que sigue denominada punzón de estampado, en primer lugar se requiere un patrón que presente la estructura deseada. Tal patrón se puede obtener, a modo de ejemplo, a través de un proceso litográfico, o ser simplemente una pieza de trabajo con una estructura superficial. Este patrón se cubre entonces con una masa de polímero, y se amolda de este modo. En una forma de realización especial, para la obtención del punzón de estampado se selecciona una pieza de metal con una superficie de acero refinado

pulida. No obstante, las estructuras deseadas se pueden transferir también por todos los sustratos concebibles por lo demás, como por ejemplo madera, material sintético, vidrio, cerámica, metal, tela, etc.

5 En especial se puede emplear una masa de moldeo de silicona que se cuela sobre un recipiente y se endurece. El endurecimiento se puede efectuar, a modo de ejemplo, por vía térmica. No obstante, como es sabido por el especialista, las masas de moldeo de silicona son endurecibles a temperatura ambiente también durante un tiempo más largo. Para la reducción de la formación de burbujas, en una forma de realización de la invención está previsto trabajar bajo vacío. Vacíos típicos son < 1 bar, en especial en el intervalo de $0,9 \cdot 10^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-2}$ bar.

10 Los punzones de estampado endurecidos de material polímero se pueden extraer del recipiente y ahora están dispuestos para su empleo como punzón de estampado. Es ventajoso que tales punzones de estampado son reutilizables tras correspondiente limpieza, a modo de ejemplo con alcohol o un baño alcohólico o limpiadores básicos.

15 En otra forma de realización, tales punzones de estampado se pueden obtener también mediante estampado de un esmalte, que se aplicó previamente sobre una lámina transparente, con una estructura de patrón. Esta lámina estampada, que es especialmente transparente para luz UV, está constituida preferentemente por materiales como PMMA o poliacrilatos.

En la invención, el punzón de estampado se imprime ahora sobre la capa sol-gel, y en este caso la capa sol-gel se endurece previamente al mismo tiempo, de modo que ésta sea estable dimensionalmente y se conserven las estructuras acufadas.

20 En una forma de realización alternativa no se requiere presión, ya que el sol por sí mismo se extiende en la estructura del sello. El sol se introduce en la estructura a través de fuerzas capilares, o bien del peso propio del sello.

25 Esto es ocasionado también por la viscosidad especial y la elevada plasticidad del esmalte. Los esmaltes se distinguen por una tixotropía reducida, lo que "favorece la extensión en la estructura por sí mismos". Además, los esmaltes presentan más bien un comportamiento newtoniano, lo que significa que la tensión de corte guarda una relación proporcional con el gradiente de cizallamiento.

Las viscosidades típicas para los esmaltes empleados ascienden de 50 mPas a 2500 mPas, preferentemente de 75 mPas a 500 mPas, de modo especialmente preferente de 100 mPas a 300 mPas. Todos los valores se determinaron en el caso de una tensión de corte de 85 N/m^2 .

30 En una forma de realización especial, el punzón de estampado, de modo similar a un proceso de laminación, se coloca comenzando por un lado, y opcionalmente se despliega con presión sobre la capa a estampar. La unión sustrato/capa sol-gel/punzón de estampado se endurece previamente entonces, y se separa a continuación.

El endurecimiento previo se efectúa por medio de un fotoiniciador añadido, y el empleo de luz UV.

Tras separación del punzón de estampado, la capa sol-gel estampada obtenida de este modo se puede endurecer térmicamente de nuevo.

35 En una forma preferente de realización de la invención se precipita como capa que comprende metal una capa metálica, en especial por medio de un procedimiento de PVD o CVD. Mediante procedimientos de precipitación se pueden poner a disposición capas muy delgadas, y por consiguiente convenientemente adherentes.

Simultáneamente, mediante un procedimiento de precipitación se evita sensiblemente o al menos se reduce la tendencia de la capa a llenar valles de la estructura con material.

40 La precipitación se puede efectuar, a modo de ejemplo, por medio de un procedimiento de bombardeo iónico en fase gaseosa. Por medio de tal procedimiento de bombardeo iónico en fase gaseosa es posible transferir también aleaciones, con composición sensiblemente constante, de un blanco al material compuesto.

45 En otra forma de realización, en lugar de la capa metálica se precipita un paquete estratificado óptico de varias capas. Este paquete estratificado está estructurado de modo que se puedan obtener propiedades reflectantes, especulares y/o efectos de color.

Según definición, la capa que comprende metal contiene metales, como cromo, hierro, plata, oro, aluminio, molibdeno, wolframio, cobre, cobalto, cinc, manganeso, níquel, bismuto, rodio, platino, aleaciones metálicas, como aceros refinados, bronce, semimetales, como silicio, o metales oxídicos, carbúricos o nitrúricos, o semimetales.

Según la invención son posibles mezclas tanto dentro de una capa, como también en capas múltiples.

- 5 Se comprende que no se considera una capa metálica una capa que está constituida solo por metal, sino que la capa metálica puede contener también aditivos no metálicos.

No obstante, alternativamente también es concebible aplicar sobre la capa sol-gel estructurada un esmalte, que presenta partículas metálicas y/o semimetálicas y/o oxídicas, carbúricas o nitrúricas metálicas, y/o partículas de fluoruro y/o partículas constituidas por grafito, BN, y presenta de este modo una apariencia metálica.

- 10 Preferentemente se emplean nanopartículas con un tamaño de 0,1-100 nm.

En un perfeccionamiento de la invención se añaden partículas, en especial nanopartículas, al sol empleado para la capa sol-gel. A modo de ejemplo se pueden añadir partículas oxídicas de óxidos metálicos o semimetálicos. En una forma preferente de realización de la invención, el tamaño de partícula se sitúa entre 0,05 y 100 nm, preferentemente entre 1 y 80 nm. Como partículas se pueden emplear partículas tanto amorfas, como también cristalinas, y la forma de partícula no está limitada, se pueden emplear partículas tanto esféricas, como también irregulares.

- 15 En una forma de realización especial según la invención se emplean nanopartículas en forma de fibras para la capa sol-gel.

- 20 Mediante las partículas añadidas se obtiene por una parte una mayor estabilidad dimensional de la capa sol-gel durante y tras la puesta en práctica del procedimiento de estampado. Debido al tamaño de partículas se garantiza la transparencia de la capa sol-gel.

Por otra parte se emplea preferentemente una cantidad elevada de partículas, de modo que el sol se emplea en último término como pegamento, que une las diferentes partículas.

- 25 La proporción volumétrica de partículas respecto a producto previo del sol asciende en especial a 0,1 hasta 0,9, preferentemente a 0,5 hasta 0,8. Por consiguiente, también se puede aplicar una capa que está constituida predominantemente por partículas. De este modo se reduce el peligro de formación de grietas en la contracción del sol, y se pueden aplicar capas bastante gruesas para producir una estructuración. En especial se pueden aplicar grosores de capa de 50 nm a 1 mm, preferentemente de 100 nm a 100 µm, de modo especialmente preferente de 150 nm a 10 µm.

- 30 En un perfeccionamiento de la invención, la capa sol-gel se endurece por vía térmica preferentemente antes de la aplicación de la capa que comprende un metal, en especial a 50 hasta 1000°C, preferentemente a 100 hasta 800°C, y de modo especialmente preferente a 450 hasta 740°C.

- 35 En especial se preve que el endurecimiento térmico se lleve a cabo a temperaturas en las que se eliminan sensiblemente componentes orgánicos del sol. Entonces queda una capa de configuración sensiblemente inorgánica, que es muy estable tanto mecánica, como también térmicamente.

En una forma de realización, la fracción orgánica es menor que un 5 % en peso, preferentemente menor que un 1 % en peso, de modo especialmente preferente menor que un 0,1 % en peso.

En otra forma de realización, la capa sol-gel estampada contiene compuestos orgánicos residuales estables a alta temperatura, como por ejemplo grupos meti- o fenilsilano.

- 40 En una forma de realización de la invención, las capas sol-gel empleadas son tan estables a la temperatura, que se puede templar un substrato de vidrio o cerámica de vidrio con capa sol-gel ya aplicada. De este modo se puede efectuar, por ejemplo, un endurecimiento térmico de la capa sol-gel en un proceso de templado, mediante lo cual se suprime el paso de obtención, potencialmente adicional, para el endurecimiento térmico.

- 45 En una forma de realización, las capas sol-gel empleadas están configuradas de modo que presenten una estabilidad a la temperatura de al menos 250°C, preferentemente de al menos 400°C, de modo especialmente preferente de al menos 600°C, de modo muy especialmente preferente de al menos 800°C.

En un perfeccionamiento de la invención, la capa sol-gel se imprime sobre el sustrato, en especial por medio de un procedimiento de serigrafía.

En especial está previsto imprimir la superficie del sustrato por secciones, estando escotada al menos una zona de la superficie.

- 5 Esta forma de realización de la invención tiene la ventaja de que las zonas que no se deben dotar de una apariencia decorativa no se deben revestir con la capa sol-gel, de modo que se suprimen controles complejos de la superficie en estas zonas.

10 Para poner a disposición un sistema de esmalte apto para serigrafía se emplean preferentemente precursores sol-gel con bajo contenido en disolvente, en especial se emplean disolventes con una presión de vapor reducida, menor que 2 bar.

En lugar de un alcohol muy volátil se puede emplear otro disolvente, en especial monoetiléter de etileno y/o terpineol y/o monoetiléter de dietilenglicol y/o monometiléter de tripropilenglicol.

15 En el caso de empleo de un procedimiento de impresión, también es concebible dotar de una estructuración solo por secciones, pero entrando en contacto el punzón de estampado o el cilindro también con zonas en las que no está prevista una estructuración, ya que en esta zona no se encuentra capa sol-gel. De este modo, por ejemplo, se puede conducir el sustrato de vidrio total en línea longitudinalmente bajo un cilindro.

En una forma de realización especial, el punzón de estampado puede estar configurado también de modo que contenga al menos dos muestras diferentes.

20 En otra forma de realización, la herramienta de estampado puede ser también una lámina, que es transparente para luz UV, y está constituida preferentemente por materiales como PMMA o poliacrilatos.

Por lo demás, la invención se refiere a un material compuesto que es obtenible o se obtiene en especial con el procedimiento descrito anteriormente. El material compuesto comprende un sustrato preferentemente transparente, en especial un sustrato de vidrio o cerámica de vidrio.

25 Sobre el sustrato está dispuesta una capa obtenida por medio de un procedimiento sol-gel, que presenta configuración inorgánica al menos parcialmente. La capa de configuración preferentemente inorgánica está estructurada, es decir, presenta una muestra tridimensional, y sobre la capa de configuración inorgánica está dispuesta una capa que comprende metal. En una forma de realización especial, la capa que comprende un metal puede estar provista de otras capas, como por ejemplo una capa oxidica, una pintura de silicona, una pintura cerámica, una capa protectora frente a arañazos, o una combinación de estas capas. También es concebible la aplicación de capas antirreflectantes o capas barrera, que impiden, a modo de ejemplo, una oxidación de la capa que comprende metal a temperaturas más elevadas. Mediante la capa de configuración inorgánica, que contiene en especial óxidos metálicos y/o semimetálicos, se puede obtener una buena unión, en especial química, en especial con un sustrato de vidrio o cerámica de vidrio.

35 La capa dispuesta por encima, que comprende un metal, puede presentar una configuración delgada, de modo que sea únicamente decorativa, y no tenga otras funciones aparte de la puesta a disposición de un efecto óptico. Estas capas pueden presentar configuración semitransparente u opaca.

Por el contrario, la capa estructurada configurada puede tener una profundidad estructural elevada, la profundidad estructural se puede situar entre 0,5 nm y 1 mm, preferentemente entre 5 nm y 10 µm, de modo muy especialmente preferente entre 50 nm – 4 µm.

40 Por lo tanto, la capa estructurada configurada es apropiada como soporte de casi todas las variantes de muestras. La capa configurada puede tener en especial la estructura de un metal pulido.

En otra forma de realización de la invención, el grosor de capa de la capa de configuración preferente inorgánica se sitúa entre 0,05 y 10 µm.

45 La capa que comprende metal puede presentar configuración delgada, el grosor se sitúa en especial entre 10 nm y 30 µm, preferentemente entre 5 nm y 1 µm, y de modo especialmente preferente entre 100 nm y 800 nm. Esto se consigue preferentemente en capas metálicas o sistemas multicapa.

En otra forma de realización, la capa decorativa se genera a través de esmaltes. Los esmaltes pueden contener pigmentos de apariencia metálica, o generar capas metálicas de manera reactiva.

5 Los pigmentos de apariencia metálica son partículas que reflejan la luz. Son preferentes metales nobles, como oro, plata, rodio, platino, iridio, metales como cinc, hierro, níquel, manganeso, cromo, cobre, pigmentos reflectantes, que contienen aluminio, mica, o pigmentos de efecto (a modo de ejemplo de la firma Merck Iriodina), o grafito.

En otra forma de realización la capa de apariencia metálica se obtiene a través de pinturas cerámicas. Las pinturas cerámicas son conocidas por el especialista, y contienen, por ejemplo, disolventes, fundentes y pigmentos.

10 En un perfeccionamiento de la invención, el índice de refracción de la capa sol-gel está adaptado al índice de refracción del sustrato, en especial del sustrato de vidrio o cerámica de vidrio, y se diferencia en menos de 0,3, preferentemente menos de 0,2.

El material compuesto según la invención puede estar orientado al observador de dos maneras.

En una forma de realización, la unión de capas se encuentra tras el sustrato, es decir, por ejemplo en un electrodoméstico no en el lado delantero, sino en el lado del sustrato opuesto al observador.

15 Con esta forma de realización de la invención se genera una apariencia extraordinaria, ya que se produce la impresión de que la capa que comprende metal está estructurada, y el vidrio no lo está. A modo de ejemplo, se puede generar la apariencia de una placa de acero refinado revestida con vidrio.

También se puede obtener la impresión de una superficie metálica negra pulida.

A tal efecto, el sustrato debía ser transparente, y el índice de refracción de la capa sol-gel se debía diferenciar del índice de refracción del sustrato en menos de 0,3.

20 Esta forma de realización con una capa que comprende un metal en el reverso tiene la ventaja de que la estructura está protegida de contactos mecánicos. Por consiguiente, se deben plantear requisitos menores en las propiedades mecánicas. Además, también son posibles capas gruesas de apariencia metálica, por ejemplo constituidas por un esmalte, ya que la capa puede rellenar la estructura de la capa sol-gel sin destruir la apariencia óptica de la estructura. Por lo demás, se pueden aplicar capas adicionales sobre la capa de apariencia metálica, como por
25 ejemplo barreras de difusión, pinturas cerámicas o basadas en silicona.

En otra forma de realización, la unión de capas se encuentra sobre el lado delantero del sustrato. Con esta disposición, además de la propiedad óptica especial, también se puede realizar la propiedad háptica, a modo de ejemplo de acero refinado pulido. También en el caso de esta disposición se pueden aplicar capas adicionales sobre la capa de apariencia metálica, como por ejemplo capas antiarañazos, barreras de difusión, capas AR, o similares.

30 A tal efecto debía estar presente una capa decorativa delgada, que sigue la estructura de la capa sol-gel y no llena la misma.

En esta forma de realización de la invención se aplica preferentemente una capa protectora transparente sobre la capa de apariencia decorativa, que sirve para una estabilidad mecánica y/o química mejorada.

35 Con esta forma de realización de la invención se puede imitar la apariencia de una pluralidad de estructuras decorativas diferentes. No se interfiere en el aspecto de la capa debido a la superficie especular del sustrato, o debido a su coloración.

En una forma de realización, la unión de capas está constituida de modo que la primera capa presenta una capa sol-gel estampada con una estructura de acero refinado pulida, y la segunda capa es una capa decorativa metálica. Preferentemente se emplea un acero refinado estable térmicamente.

40 En todas las formas de realización citadas, la superficie del sustrato puede estar tratada previamente. Según definición, se entiende por un tratamiento previo una limpieza, una activación superficial, agentes adhesivos o capas de agentes adhesivos.

Descripción de los dibujos

La figura se debe explicar más detalladamente a continuación con referencia a los dibujos fig. 1 a fig. 6. Con referencia a las figuras fig. 1 a fig. 4 se debe explicar más detalladamente la obtención de un material compuesto, representándose esquemáticamente los pasos de obtención en las figuras.

5 La fig. 1 muestra un material compuesto 1, que comprende un sustrato 2 sobre el cual está aplicada una capa sol-gel 3 por secciones.

Como se representa en la fig.2, la capa sol-gel 3 se estructura por medio de una herramienta de estampado 4, que se imprime sobre la capa.

La capa sol-gel estructurada 3 está representada en la fig. 3. Preferentemente, la estructura es similar a la estructura de una superficie de acero refinado pulida.

10 Acto seguido, como se representa en la fig. 4, se aplica una capa metálica 5 sobre la capa sol-gel estructurada 3 a través de un procedimiento de bombardeo iónico en fase gaseosa, y se produce un revestimiento con apariencia metálica.

Como herramienta de estampado se puede emplear, a modo de ejemplo, un punzón de estampado.

15 La capa sol-gel se puede aplicar sobre un sustrato de vidrio o cerámica de vidrio, a modo de ejemplo, por medio de revestimiento líquido. La capa de sol gel comprende preferentemente partículas amorfas y/o híbridas y/o cristalinas. A través de las partículas y el sol se puede poner a disposición una adaptación de índice de refracción de la capa al sustrato 2, o sobre otras capas superpuestas (no representadas).

20 La capa sol-gel 3 se aplica preferentemente por medio de un procedimiento de serigrafía. De este modo se pueden esotar zonas que no se deben estructurar, y las zonas que se requieren, por ejemplo, para una pantalla o una superficie de mando, no están provistas de la capa sol-gel, y en estas zonas se suprime un control complejo de imperfecciones de capa, inhomogeneidades y/o suciedades.

En una forma de realización de la invención, la capa sol-gel 3 se endurece previamente, en especial por medio de un proceso fotoquímico.

25 La herramienta de estampado 4 está configurada preferentemente como punzón de estampado, que se imprime continuamente, en especial como rodillo o como punzón de estampado superficial, sobre la capa sol-gel bajo una presión definida. En una forma de realización de la invención, durante la impresión se endurece la capa sol-gel 3, en especial por vía térmica o fotoquímica. En especial si se emplea un sol relativamente fluido, el punzón de estampado no se debe imprimir con una fuerza especialmente elevada, sino que el sol se extiende casi por sí mismo en la estructura del punzón de estampado. En tanto entre punzón de estampado y sol se formen burbujas, éstas se
30 pueden eliminar por medio de un cilindro o por medio de vacío.

Como estructura por la que se entiende en especial un relieve superficial tridimensional entran en consideración estructuras tanto periódicas, como también estadísticas, en especial líneas, superficies pulidas, capas dispersivas de la luz, superficies decapadas, estructuras sirven para una mejor háptica, así como cuerpos geométricos sencillos, como pirámides, pirámides invertidas, cubos, esferas, etc.

35 En una forma de realización especial, la capa sol-gel estructurada coincide estructuralmente con capas precipitadas posteriormente, en especial para las capas que contienen metal aplicadas según la invención, así como, opcionalmente, otras capas sucesivas.

40 La capa sol-gel estructurada 3, que está provista de una capa metálica 5, se endurece, entre otras cosas según estabilidad a la temperatura de producto final requerida, a temperaturas de 50 a 1000°C, preferentemente de 100 a 800°C.

La estructura se conserva incluso si se queman completamente componentes orgánicos de la capa sol-gel.

45 La profundidad de la estructura en relación con la estructura de la herramienta de estampado desciende según temperatura y sol-gel empleado, que contiene en especial partículas, entre un 0 y un 60 %. En caso necesario, esto se puede compensar empleándose una herramienta de estampado que presenta una profundidad estructural más elevada que la profundidad estructural que se pretende propiamente.

Como precursores sol-gel se pueden emplear en especial alcoxisilanos funcionalizados con epoxi o metacrilato, en especial hidrolizados y condensados. Cargados con nanopartículas, en especial nanopartículas de SiO_2 , que se añaden especialmente como dispersión alcohólica, se puede obtener una contracción por debajo de un 25 %.

5 Esencialmente son preferentes partículas configuradas en forma de fibras, muy especialmente partículas de SiO_2 , con un diámetro de 5 a 15 nm, y una longitud de 5 a 150 nm. En otras formas de realización se pueden emplear también mezclas de partículas esencialmente esféricas de diferente tamaño de 5 a 125 nm.

La capa de apariencia metálica 5 se puede aplicar, a modo de ejemplo, a través de un procedimiento de precipitación, como precipitación en fase líquida, CVD o PVD, o también como esmalte metálico. La capa metálica 5 se aplica preferentemente por medio de un proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa. Las capas metálicas aplicadas en el procedimiento de vacío se pueden aplicar tanto en toda su superficie, como también solo parcialmente. En este caso, en el proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa se enmascaran zonas no revestidas, por ejemplo por medio de esmalte o por medio de un filtro. Los esmaltes de apariencia metálica están constituidos casi siempre por resinas alquídicas, en las que están presentes pigmentos metálicos, o pinturas cerámicas, que contienen fundentes, además de los componentes colorantes. Tales esmaltes o sistemas de esmalte se aplican preferentemente a través de serigrafía.

En una forma de realización según la invención, esta capa de esmalte puede estar constituida por pinturas de abrillantado, como se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0056961 o el documento DE 102008020895.

20 En especial también es concebible que la capa metálica se aplique también sobre zonas no estructuradas, y se pueda producir una superficie especular brillante en las mismas.

El material compuesto según la invención está previsto en especial para campanas extractoras, paneles de mando, puertas de hornos, hornos de vapor, microondas, frentes de cocina, como cubiertas de protección en cocinas, para elementos de vidrio de pequeños aparatos eléctricos, en especial tostadores, como superficies de cocción, ventanillas de chimenea, pero también para aplicaciones en arquitectura, acristalamientos, extractores, acristalamientos de edificios, tabiques, puertas, revestimientos de suelo, muebles y electrónica de consumo, como por ejemplo ordenadores, teléfonos móviles, pantallas, y en la construcción de automóviles o en la construcción de aviones, como por ejemplo para aplicaciones decorativas en el interior de automóviles, como para el salpicadero de automóviles, etc. Como material estratificado de la capa sol-gel se emplea preferentemente SiO_2 amorfo o polímero híbrido, posiblemente con fracciones de óxidos metálicos o metálicos mixtos amorfos y/o nanocristalinos amorfos, como por ejemplo TiO_2 , ZrO_2 , 8YSZ, Al_2O_3 , CeO_2 , ZnO , ITO, o sus derivados polímeros híbridos.

En una forma de realización especial, también se pueden emplear nanopartículas no oxídicas y/o parcialmente oxídicas, como por ejemplo MgF_2 , CaF_2 , Mg_2OF_2 , SiC , SiOC , SiN , SiON .

35 En una forma de realización, la disolución de revestimiento se basa en precursores sol-gel amorfos o cristalinos, en dispersión molecular o coloidal, o polímeros híbridos, de silicio, titanio, circonio, aluminio, cinc, magnesio, calcio y/o estaño, en especial SiORxRy , TiORxYy , ZrORxXy , AlORxYy , ZnORxYy , MgORxXy , CaORxXy y/o SnORxX .

Como polímero híbrido endurecible por UV se puede emplear un precursor de alcoxisilano hidrolizado y condensado, con uno o varios grupos funcionales orgánicos reticulables por UV, en especial glicidiloxipropiltrióxosilano o metacrililoxipropiltrimetoxisilano.

40 Este precursor se emplea como aglutinante para nanopartículas, en especial nanopartículas oxídicas, muy especialmente nanopartículas de SiO_2 .

Preferentemente se emplean nanopartículas que se unen con un aglutinante, cuyo grado de condensación asciende a más de un 60 %. La fracción volumétrica de nanopartículas es preferentemente mayor que un 30 %, de modo especialmente preferente mayor que un 50 %.

45 En una forma de realización especial se emplea un sistema de dos componentes. En este caso, un componente está constituido por silano hidrolizado con funcionalización orgánica, a modo de ejemplo un hidrolizado de tetraalcoxisilano y glicidiloxipropiltrialcoxisilano reducido en disolvente. Un segundo componente adicional está constituido por las nanopartículas de óxido metálico y/u óxido semimetálico, con un fotoiniciador en un disolvente de punto de ebullición elevado.

50 Antes de empleo, ambos componentes se mezclan en proporción correspondiente, y son utilizables durante > 24 horas.

La capa sol-gel endurecida térmicamente, que se ha endurecido en especial con una temperatura de más de 200°C, es micro- y mesoporosa, y tiene una porosidad abierta de un 1 a un 50 %. En el caso de un tratamiento térmico con una temperatura aún más elevada, a modo de ejemplo 500°C, la capa es mesoporosa, con un diámetro de poros entre 2 – 10 nm.

- 5 Las capas según la invención tienen simultáneamente un efecto barrera frente a la difusión. El efecto barrera se puede intensificar aún mediante aplicación de una capa adicional, como por ejemplo SiO₂ o Si_xN_y, con el método de precipitación conocido por el especialista. Además de serigrafía, para la aplicación de la capa sol-gel 3 se pueden emplear impresión por tampón, revestimiento por inmersión, aplicación por rodillos, inundación, pulverización, u otras tecnologías de revestimiento de líquido. En una primera forma de realización de la invención, el primer paso de endurecimiento durante el proceso de estampado se efectúa térmicamente en un intervalo de temperaturas de 50 a 150°C. En una forma de realización, el endurecimiento se efectúa durante el proceso de estampado por medio de luz UV.

Un endurecimiento definitivo, o bien una coadura de la primera capa estructurante se efectúa en un intervalo de temperaturas de 50 a 1000°C, preferentemente 450 a 740°C.

- 15 La herramienta de estampado se diseña preferentemente con una fuerza de presión entre 0,1 y 5 bar. En este caso, se ha mostrado especialmente ventajoso un despliegue de la herramienta de estampado comenzando por un lado. El estampado puede tener lugar bajo vacío para reducir el peligro de formación de burbujas.

A la disolución de revestimiento de líquido se pueden añadir compuestos que tengan una acción desecante o humectante.

- 20 Antes del revestimiento del sustrato, éste se puede tratar previamente, a modo de ejemplo, por medio de un imprimador, para obtener una mayor adherencia de la capa sol-gel.

En la fig.5 se representa un material compuesto 1 en vista superior.

Sobre un sustrato de vidrio está aplicada como ribete 6 una capa estructurada con apariencia metálica.

- 25 También se puede aplicar una inscripción 7 como referencia de origen o como parte de un indicador de temperatura 8.

La fig. 6 muestra esquemáticamente un diagrama de flujo con los pasos de procedimiento esenciales.

- 30 En primer lugar se aplica una capa sol-gel. La capa sol-gel aplicada se estructura por medio de un punzón de estampado en el caso de endurecimiento simultáneo con luz UV. Acto seguido se separa el punzón de estampado, y a continuación se endurece térmicamente el material compuesto. Finalmente se aplica una capa de acero refinado por medio de un procedimiento de bombardeo iónico en fase gaseosa. En caso dado, se pueden aplicar otras capas adicionales.

A modo de ejemplo, un material compuesto según la invención se puede obtener en detalle de la siguiente manera.

Ejemplo 1

- 35 En un recipiente se dispone GPTES (glicidiloxipropiltriatoxisilano) con TEOS (tetraetoxisilano), y se hidroliza con agua, en la que está disuelto PTSH (ácido paratoluenosulfónico). A modo de ejemplo, se pueden emplear 0,08 mol de GPTES, 0,02 mol de TEOS, 2,3 g de agua y 0,344 g de PTSH.

Tras agitación se añade a este hidrolizado una dispersión alcohólica de nanopartículas de SiO₂ de forma irregular en isopropanol. A modo de ejemplo, se pueden emplear 110 g de una dispersión con un 15 % de partículas.

- 40 A modo de ejemplo, las nanopartículas tienen una forma de fibra con un diámetro de 5 a 15 nm, y una longitud de 30 a 150 nm.

A esta disolución se añade monoetiléter de etilenglicol (por ejemplo 13 g), y el disolvente muy volátil se elimina en el evaporador rotativo (por ejemplo a 100 mbar y 50°C de temperatura de baño).

Al sol de estampado producido de este modo se añade a continuación un fotoiniciador (por ejemplo 0,6 g del fotoiniciador catiónico Irgacure 250 en 1 g de monoetiléter de etilenglicol).

Por medio de serigrafía, con el sistema de esmalte se pueden aplicar capas por un lado sobre el vidrio de silicato sodocálcico. A tal efecto, en el procedimiento de serigrafía se puede emplear, a modo de ejemplo, un tejido en 180.

Tras secado del disolvente a temperatura ambiente hasta 50°C con o sin aire circulante se aplica un punzón de estampado estructurado, en especial un punzón de estampado de silicona (polidimetilsiloxano), y la capa se endurece a continuación por medio de una lámpara UV a través del punzón de estampado transparente en UV.

Tras separación del punzón de estampado, la estructura del punzón de estampado se ha transferido al esmalte funcionalizado con nanopartículas.

Ahora se pueden endurecer térmicamente las capas a temperaturas de 100 a 800°C. Es preferente una tasa de calefacción de 3 K/min con un tiempo de retención de 1 hora a 500°C. El grosor de capa final asciende preferentemente a 2,5 – 3 µm.

A continuación se aplica una capa de acero refinado de al menos 100 nm de grosor a través de un procedimiento de bombardeo iónico en fase gaseosa.

Ejemplo 2

En un recipiente se disponen 16,7 g (0,06 mol) de GPTES (glicidiloxipropiltrióxosilano) con 4,1 (0,02 mol) de TEOS (tetraetoxisilano) y 3,56 g (0,02 mol) de MTEOS (metiltrióxosilano), y se hidrolizan con 2,3 g de agua, en la que están disueltos 0,344 g de PTSH (ácido paratoluenosulfónico).

Tras 2 minutos de agitación se añade a este hidrolizado una mezcla constituida por 44 g de una dispersión alcohólica al 30 % en peso de nanopartículas de SiO₂ de forma esférica con un diámetro de 40 – 50 nm en isopropanol, y 11 g de una dispersión alcohólica de nanopartículas de SiO₂ esféricas con un diámetro de 10 – 15 nm.

A esta disolución se añaden 16 g de monoetiléter de etilenglicol, y el disolvente muy volátil se elimina en el evaporador rotatorio a 100 mbar y 50°C de temperatura de baño.

Al sol de estampado se añaden a continuación 0,6 g del fotoiniciador catiónico Irgacure 250 en 1 g de monoetiléter de etilenglicol.

Por medio de serigrafía bajo empleo de un tejido en 180, con el sistema de esmalte se pueden aplicar capas por un lado sobre vidrio sodocálcico.

Tras secado del disolvente a temperatura ambiente hasta 50°C con o sin aire circulante se aplica un punzón de estampado de silicona estructurado (PDMS), y a continuación se endurece la capa por medio de una lámpara UV a través del sello de estampado.

Tras separación del punzón de estampado, la estructura del punzón de estampado se ha transferido al esmalte funcionalizado con nanopartículas.

Ahora se pueden endurecer térmicamente las capas a temperaturas de 100 a 800°C. Es preferente una tasa de calefacción de 3 K/min con un tiempo de retención de 1 hora a 500°C. El grosor de capa final asciende a 2,5 µm.

A continuación se aplica una capa de acero refinado de al menos 100 nm de grosor a través de un procedimiento de bombardeo iónico en fase gaseosa.

En especial, mediante la invención se pueden generar de modo muy sencillo revestimientos estables mecánica y térmicamente con apariencia de acero refinado sobre un sustrato de vidrio.

Ejemplo 3

En un recipiente se disponen 0,08 mol de GPTES (glicidiloxipropiltrióxosilano) con 4,1 (0,02 mol) de TEOS (tetraetoxisilano), y se hidrolizan con 2,3 g de agua, en la que están disueltos 0,344 g de PTSH (ácido paratoluenosulfónico).

Tras 2 minutos de agitación se añaden a este hidrolizado 50 g de una dispersión alcohólica al 30 % en peso de nanopartículas de SiO₂ en forma de fibras con un diámetro de 10 – 20 nm y una longitud de 40 – 150 nm en isopropanol.

A esta disolución se añaden 20 g de monometiléter de tripropilenglicol, y el disolvente muy volátil se elimina en el evaporador rotatorio a 100 mbar y 50°C de temperatura de baño.

Al sol de estampado se añade a continuación 1,0 g del fotoiniciador catiónico Irgacure 250 en 1 g de monoetiléter de etilenglicol.

- 5 Por medio de serigrafía bajo empleo de un tejido en 140, con el sistema de esmalte se pueden aplicar capas estructuradas por un lado sobre cerámica de vidrio transparente. Además de zonas estructuradas en toda su superficie se realizan también zonas con elementos estructurales con anchuras de línea de 0,5 mm, 1 mm, 10 mm.

- 10 Tras secado del disolvente por medio de radiación IR se aplica un punzón de estampado de silicona estructurado (PDMS), y a continuación se endurece por medio de una lámpara UV a través del sello de estampado. Tras separación del punzón de estampado, la estructura del punzón de estampado se ha transferido al esmalte funcionalizado con nanopartículas.

Las capas se endurecen ahora térmicamente a una temperatura de 700°C durante 4 minutos. El grosor de capa final asciende a 3 µm.

- 15 A continuación se aplica una pintura de abrillantado negra de al menos 50 nm de grosor por medio de un procedimiento de serigrafía bajo empleo de un tamiz en 140.

Como capa antiarañazos, a continuación se aplica por medio de serigrafía otra capa protectora de una resina de metilpolisiloxano pigmentada, disuelta en acetato de carbitol. Esta capa se endurece a 230°C durante 1 hora.

En especial, mediante la invención se pueden generar de modo muy sencillo revestimientos estables mecánica y térmicamente con apariencia metálica pulida sobre un sustrato de vidrio.

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto con al menos dos capas, en especial de un material compuesto de vidrio o cerámica de vidrio con apariencia decorativa, que comprende los pasos:
 - aplicación de una capa sobre un sustrato, que está constituido por sol-gel y/o polisiloxano,
- 5
 - aplicación de un punzón de estampado,
 - endurecimiento durante un proceso de estampado por medio de luz UV,
 - separación del punzón de estampado,
 - aplicación de una capa de apariencia metálica sobre la capa estructurada.
- 10 2.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto según la reivindicación precedente, caracterizado por que como capa que comprende metal se precipita una capa decorativa, en especial por medio de un proceso de revestimiento en fase líquida, o un procedimiento PVD o CVD.
- 3.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al sol empleado como capa sol-gel se añaden partículas, en especial nanopartículas.
- 15 4.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción volumétrica de partículas respecto a producto previo de la capa sol-gel asciende a 0,1 hasta 0,9, preferentemente a 0,5 hasta 0,8.
- 5.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa sol-gel se endurece por vía térmica, en especial a 50 hasta 1000°C, preferentemente a 100 hasta 800°C, y de modo especialmente preferente a 450 hasta 740°C.
- 20 6.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto según la reivindicación precedente, caracterizado por que la estructura de la herramienta de estampado se asemeja a una superficie metálica pulida.
- 7.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa sol-gel se imprime sobre el sustrato, en especial por medio de un procedimiento de serigrafía.
- 25 8.- Procedimiento para la obtención de un material compuesto según la reivindicación precedente, caracterizado porque se imprime por secciones una superficie del sustrato, de tal manera que se escota al menos una zona del sustrato.
- 30 9.- Electrodoméstico con un material compuesto que comprende un sustrato, en especial un sustrato de vidrio o cerámica de vidrio, sobre el cual está dispuesta una capa de configuración inorgánica al menos parcialmente, estando estructurada la capa de configuración inorgánica al menos parcialmente, y estando dispuesta sobre la capa de configuración inorgánica una capa de apariencia metálica.
- 10.- Electrodoméstico según la reivindicación precedente, caracterizado por que la profundidad estructural de la capa estructurada, de configuración inorgánica al menos parcialmente, se sitúa entre 50 nm y 1 µm, preferentemente entre 50 nm y 10 µm.
- 35 11.- Electrodoméstico según una de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que la capa de configuración inorgánica al menos parcialmente presenta un grosor entre 0,05 y 2 µm.
- 12.- Electrodoméstico según una de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por que la capa de apariencia metálica presenta un grosor entre 10 nm y 100 µm, preferentemente entre 5 nm y 50 µm, de modo especialmente preferente entre 80 nm y 30 µm.
- 40 13.- Electrodoméstico según una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que al menos la capa que comprende un metal cubre una superficie del sustrato por secciones, de tal manera que están escotadas zonas del sustrato.

14.- Electrodoméstico según una de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado por que el índice de refracción de la capa de configuración inorgánica parcial se diferencia del índice de refracción del sustrato en menos de 0,3, preferentemente en menos de 0,2.

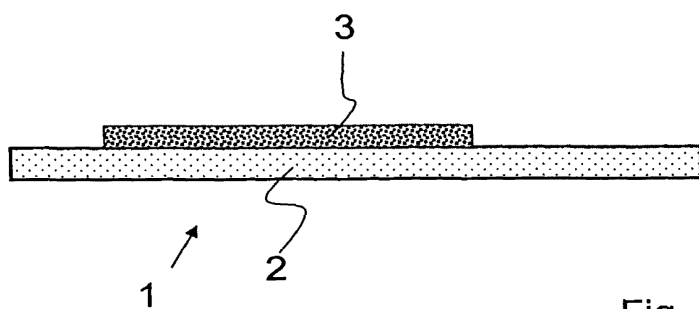


Fig. 1

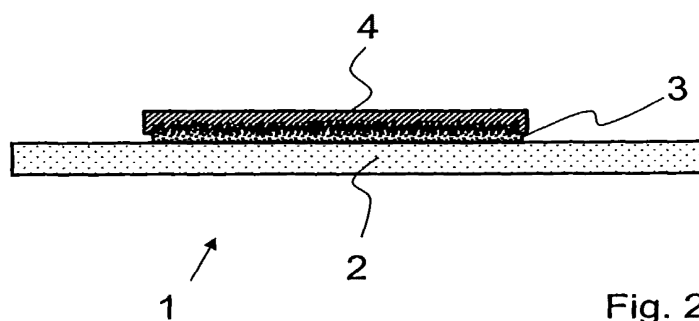
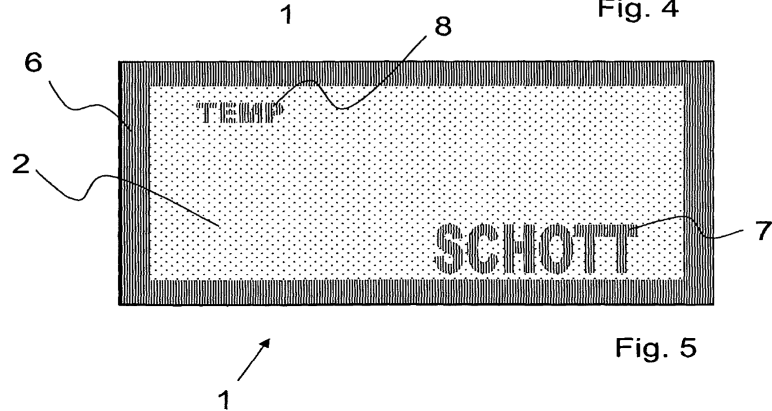
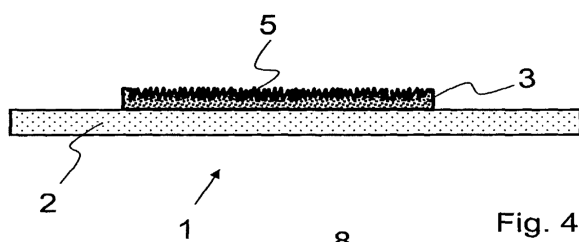
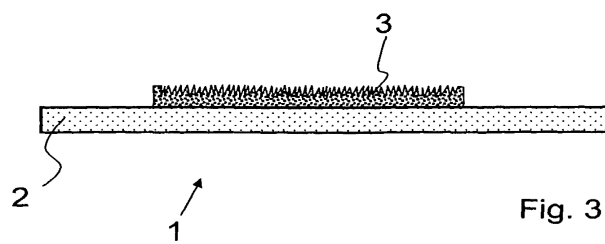


Fig. 2



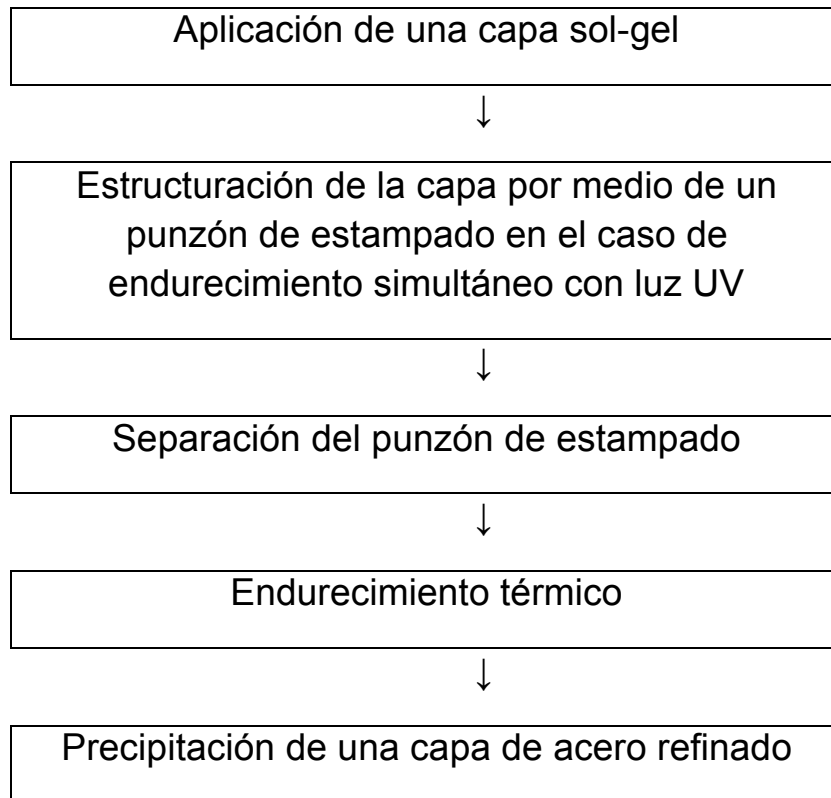


Fig. 6