(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 773 952**

(51) Int. CI.:

C03C 17/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2013 PCT/FR2013/051419**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13190230**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2013 E 13741806 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 2864266**

(54) Título: **Artículo vitrocerámico y procedimiento de fabricación**

(30) Prioridad:

21.06.2012 FR 1255823

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2020

(73) Titular/es:

EUROKERA S.N.C. (100.0%)
1 Avenue du Général de Gaulle, Chierry
02400 Château-Thierry, FR

(72) Inventor/es:

GUILLEMOT, FRANÇOIS;
CHEMIN, NICOLAS;
DIAZ, NATHALIE y
VILATO, PABLO

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Artículo vitrocerámico y procedimiento de fabricación

La presente invención se refiere al campo de las vitrocerámicas. Más específicamente, se refiere a un artículo (o producto) vitrocerámico, principalmente a una placa vitrocerámica, destinada en particular a cubrir o recibir elementos calefactores, presentando dicho artículo al menos una zona conformada, para evitar en particular la aparición de huellas dactilares, e igualmente se refiere a un procedimiento ventajoso que permite obtener dicho artículo vitrocerámico conformado.

Las ventas de artículos tales como placas de cocción vitrocerámicas están aumentando constantemente desde hace varios años. Este éxito se explica principalmente por el aspecto atractivo de estas placas y por su facilidad de limpieza.

Recuérdese que una vitrocerámica es originalmente un vidrio, llamado vidrio precursor (o vidrio madre o *green-glass*), cuya composición química específica permite provocar por tratamientos térmicos adecuados, llamados ceramización, una cristalización controlada. Esta estructura específica parcialmente cristalizada confiere a la vitrocerámica propiedades únicas.

Actualmente existen diferentes tipos de placas vitrocerámicas, siendo cada variante el resultado de importantes estudios y numerosos ensayos, dado que es muy delicado hacer modificaciones en estas placas y/o en su procedimiento de obtención sin correr el riesgo de un efecto desfavorable sobre las propiedades deseadas: para poder ser utilizada como una placa de cocción, una placa vitrocerámica debe presentar generalmente una transmisión en las longitudes de onda del campo visible a la vez suficientemente baja para enmascarar al menos una parte de los elementos calefactores subyacente en reposo y suficientemente elevada para que, según el caso (calentamiento radiante, calentamiento por inducción, etc.), el usuario pueda detectar visualmente los elementos de calentamiento en funcionamiento con fines de seguridad; igualmente debe presentar una transmisión elevada en las longitudes de onda del campo del infrarrojo principalmente en el caso de placas con focos radiantes.

Las principales placas actuales son de color oscuro, en particular negras (tales como las vitrocerámicas KeraBlack comercializadas por la sociedad EuroKera). Existen igualmente otras placas, tales como placas con un aspecto más claro (en particular blancas, tales como las vitrocerámicas KeraWhite comercializadas por la sociedad EuroKera), que presentan por ejemplo una opacidad de al menos 50% (como se describe en la patente FR2766816), o placas más transparentes (tales como las vitrocerámicas KeraVision o KeraResin comercializadas por la sociedad EuroKera), que presentan si fuera necesario revestimientos de tipo esmaltes o pinturas.

Las placas están destinadas generalmente a ser utilizadas como placas de cocción (o incluso como cortafuegos, etc.) e incluyen si es necesario una parte (o panel de mandos) provista de teclas, zonas táctiles, botones u otros mandos que permiten si es necesario la activación de las zonas de calentamiento o la elección de parámetros tales como los tiempos de cocción. El uso de estas placas y su manipulación o la manipulación de estos mandos ocasiona generalmente la aparición de huellas dactilares poco estéticas en los sitios de contacto, dando lugar posiblemente a limpiezas repetidas, en particular cuando las placas son oscuras y brillantes. El documento WO 2010/131057 describe la deposición de una capa que evita la aparición de huellas dactilares. Por tanto, la presente invención ha tratado de poner a punto un artículo formado por un sustrato (en particular una placa) vitrocerámico que no presente tales inconvenientes en su uso diario y su manipulación.

Este objeto se ha logrado por el artículo según la invención que comprende al menos un sustrato vitrocerámico (en particular una placa, destinada por ejemplo a cubrir o recibir al menos un elemento calefactor), presentando dicho sustrato en al menos una zona una rugosidad (o estructuración o texturización) de una superficie, de tal manera que las dimensiones características de los motivos que forman dicha rugosidad estén de acuerdo con la reivindicación 1.

Por dimensiones características se entiende la altura/profundidad (H) de los motivos (o la dimensión mayor de cada uno de los motivos perpendicular a (tangente a) la superficie rugosa en el sitio del motivo considerado) y las dimensiones características de cada uno de los motivos en el plano de la superficie rugosa (considerando plana la superficie rugosa). Por dimensiones características de cada uno de los motivos en el plano de la superficie rugosa, se entiende las de la proyección (siguiendo la perpendicular a (tangente a) la superficie rugosa) de los motivos sobre la superficie rugosa (o la de la sección mayor del motivo en un plano paralelo al de la superficie rugosa - denominada sección longitudinal mayor), es decir, la dimensión mayor de esta proyección o sección (o longitud L), y la dimensión de esta proyección o sección en una dirección perpendicular a esta dirección L (o anchura l, pudiendo esta anchura ser también igual a la longitud L y correspondiendo al diámetro en el caso de una sección circular). Más precisamente según la invención, la periferia (o los contornos) de esta proyección o una sección mayor de cada uno de los motivos está inscrita (o está contenida) entre dos círculos concéntricos, siendo uno de 2 µm de diámetro y siendo el otro de 100 µm de diámetro.

La altura H está comprendida entre 2 y 50 µm, y de manera particularmente preferida está comprendida entre 2 y 15 µm. La longitud L y la anchura l están comprendidas cada una entre 2 y 100 µm.

El espaciamiento (e) entre cada uno de los motivos es además ventajosamente inferior o igual a 50 µm, preferiblemente inferior o igual a 30 µm y en particular inferior o igual a 20 µm, siendo este espaciamiento tanto más reducido cuanto mayores son las dimensiones características de los motivos en el plano de la superficie rugosa.

La zona o zonas provistas de la rugosidad así definida pueden ser, por ejemplo, la zona o zonas del panel de mandos para una placa de cocción.

La creación de dicha estructuración de superficie (o estructuración/porosidad en superficie o en la superficie del sustrato) de dimensiones particulares, tales como las definidas, permite resolver el problema de las huellas de manera eficaz para las vitrocerámicas (otros medios, tales como el recurso a un tratamiento oleofóbo, ha demostrado ser particularmente insuficientes y poco duradero para placas oscuras) sin cambiar la composición de la placa ni sus propiedades en volumen y sin riesgos de degradación por efecto del calor ni efectos desfavorables sobre las otras propiedades deseadas de la placa. Por tanto, se observa que el depósito dejado por el contacto de los dedos (depósito oleoso o de sebo, de espesor generalmente no superior a 500 nm, con surcos de anchura no superior a una centena de micrómetros) no obtura completamente los motivos de rugosidad, no provocando la aparición de huellas. Los motivos seleccionados no alteran además la transmisión luminosa del sustrato ni su aspecto general.

La rugosidad o estructuración está formada generalmente por varios motivos, idénticos o eventualmente diferentes, en particular una repetición de motivo(s). Los motivos pueden estar en hueco y/o en relieve (con relación al plano o la superficie del sustrato), distribuidos regularmente (distribución periódica, seudo- o cuasi-periódica) o aleatoriamente (permaneciendo sin embargo el espaciamiento entre motivos consecutivos inferior o igual a 50 µm), y pueden estar alineados o desfasados, etc. Estos motivos generalmente geométricos (o sensiblemente geométricos pero que pueden tener igualmente cualquier forma o ser de periferia compleja que están inscritos entre dos círculos como se ha mencionado anteriormente) son ventajosamente tridimensionales y son, por ejemplo, de sección denominada longitudinal (es decir paralela a la superficie rugosa o a la del sustrato en la zona rugosa), circular, hexagonal, cuadrada, rectangular, oval, trapezoidal, alargada, etc., y/o de sección transversal (perpendicular a (tangente a) la superficie rugosa o la del sustrato en la zona rugosa), rectangular, semicilíndrica, trapezoidal, troncocónica y/o piramidal y/o triangular, etc. La rugosidad puede estar formada principalmente por una red (o repetición) ventajosamente periódica de motivos en forma, por ejemplo, de salientes de forma rectangular o piramidal.

Diferentes zonas del sustrato pueden ser estructuradas con motivos similares o distintos. La rugosidad está presente en al menos una zona de al menos una cara del sustrato, en particular en la cara destinada a ser la cara visible (generalmente la cara superior) en la posición de uso del sustrato.

Las dimensiones características de los motivos son del orden del micrómetro (preferiblemente de 2 a algunas decenas de micrómetros o principalmente algunos micrómetros) como se indica según la invención, presentando los motivos generalmente una periodicidad (o un intervalo) entre 5 y 100 µm. Los motivos o la red de motivos se extiende(n) preferiblemente sobre una superficie al menos superior o igual a 0,005 m^2 para producir el efecto deseado (siendo además generalmente la superficie de la zona de mando que puede estar provista de estos motivos del orden de 0,005-0,01 m^2).

En un primer modo preferido de realización de la invención, los motivos son en particular de sección longitudinal y/o transversal (sustancial o exactamente) cuadrada o rectangular, preferiblemente con una altura y una longitud/anchura cada una comprendida entre 2 y 15 µm, preferiblemente entre aproximadamente 2 y 10 µm, en particular del orden de 5 µm, y un espaciamiento por ejemplo inferior o igual a 50 µm, principalmente comprendido entre 1 y 50 µm, y en particular inferior a 30 µm.

En un segundo modo preferido de realización de la invención, los motivos son en particular de sección transversal (sustancial o exactamente) triangular o piramidal, preferiblemente con una altura inferior a 20 µm (y superior a 2 µm), y un espaciamiento inferior a 30 µm, y una base (de la pirámide) de longitud/anchura comprendida entre 20 y 100 µm.

Preferiblemente, la estructuración está presente (o realizada), no en el mismo sustrato vitrocerámico, sino en una capa soportada (directamente o no) por el sustrato vitrocerámico, recubriendo dicha capa el sustrato en al menos la zona que ha de ser estructurada y/o sobre una superficie del sustrato que incluye dicha zona, o incluso sobre la totalidad de la cara o caras implicadas (que llevan la estructuración) del sustrato.

El sustrato presenta así en al menos una zona de al menos una cara, al menos una capa (o revestimiento) que presenta la rugosidad/estructuración previamente definida.

Esta capa debe a la vez poder ser aplicada sobre la vitrocerámica, ser compatible con las condiciones de uso de dicha vitrocerámica (incluida la temperatura) y ser apta para ser dotada de la rugosidad deseada (debe ser apta para ser deformada antes de la texturización y permanecer inalterada después). La capa que recubre el sustrato se elige ventajosamente transparente (antes de la texturización, conservando esta capa ventajosamente su transparencia después de la texturización). Esta capa puede ser densa o igualmente porosa (con poros de dimensiones más pequeñas que los motivos). Ventajosamente, esta capa o revestimiento es una capa (resultante de un procedimiento) sol-gel, pero igualmente se puede tratar de una capa de un polímero resistente a las condiciones

térmicas de la zona implicada (por ejemplo, una capa de PMMA - polimetacrilato de metilo - si está situada en una zona distinta de la zona de calentamiento). Preferiblemente, se usa una capa sol-gel, obteniéndose esta capa por un procedimiento sol-gel a partir de precursores inorgánicos. Dicha capa es lo suficientemente flexible como para adaptarse a los contornos, en algunos casos irregulares, de la vitrocerámica, permitir una buena adhesión con la vitrocerámica y ser apta para volver a pasar al estado viscoso después de la colocación sobre la vitrocerámica, como se explica posteriormente, para poder ser estructurada, como se describe en el procedimiento según la invención, antes de permanecer inalterada definitivamente. Esta capa sol-gel inorgánica es igualmente compatible si es necesario con el procedimiento de ceramización utilizado para obtener el sustrato vitrocerámico.

Numerosos elementos químicos pueden ser la base de la capa sol-gel. Principalmente puede comprender (como material constituyente esencial) al menos un compuesto (óxido(s) simple(s) o mixto(s), alcóxido(s), haluro(s), ...) de al menos uno de los siguientes elementos: Si, Ti, Zr, W, Sb, Hf, Ta, V, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, Ce. Generalmente, esta capa es una capa de sol hidrolizado a base de alcóxido(s) y/o haluro(s) de al menos un metal elegido entre los elementos mencionados anteriormente, con un grupo orgánico no reactivo o no hidrolizable (por ejemplo uno o más grupos metilo) que permiten, si es necesario, mantener una cierta flexibilidad en la capa útil cuando se deposita sobre la superficie de la vitrocerámica (con el fin de adaptarse a los contornos de dicha superficie) y que pueden ser eliminados después del endurecimiento de la capa.

Los precursores de la capa sol-gel pueden comprender igualmente otros componentes, tales como colorantes y/o tensioactivos (mejorando si es necesario la calidad del depósito) y/o porógenos (del tipo látex de PMMA o de poliestireno), etc., que, para algunos, están destinados eventualmente a ser eliminados antes de la elaboración de la capa final.

Preferiblemente, la capa se basa esencialmente en al menos uno de los siguientes compuestos: Si (por su adhesión y su compatibilidad con la vitrocerámica), o Ti o Zr. El sol (o solución, principalmente en agua o alcohol, de los precursores de la capa sol-gel a obtener) es, por ejemplo, un alcóxido de silicio con un grupo orgánico, lineal, ramificado o cíclico o aromático (tal como metilo, vinilo, fenilo, ...). En particular, se usa MTEOS (metil-trietoxisilano), organosilano que posee tres grupos hidrolizables y cuya parte orgánica es metilo, permitiendo fácilmente realizar capas de algunos micrómetros. La síntesis del sol basado en este compuesto es además extremadamente sencilla ya que se lleva a cabo en una sola etapa (principalmente poniendo en solución los precursores en agua o en al menos un alcohol) y no requiere necesariamente calentamiento. Además, el sol preparado es estable y puede mantenerse durante varios días sin gelificarse.

Preferiblemente, el espesor de la capa está comprendido entre 1 y 15 µm antes de la estructuración, y está comprendido entre 2 y 30 µm (se puede hablar igualmente de capa fina o película) después de la estructuración (el material se redistribuye si es necesario, en particular en el caso de capas sol-gel).

Además de la estructuración, esta capa también puede presentar otras características o funcionalidades, por ejemplo, puede ser ventajosamente hidrófoba, oleófoba o hidrófila, etc.

El artículo según la invención es en particular una placa de cocción, pero también puede ser cualquier otro artículo de vitrocerámica que presente, por ejemplo, una visualización funcional o decorativa, y estar destinado a soportar manipulaciones y/o mantenimientos.

Se entiende por artículos/sustratos/placas vitrocerámicas no solo los artículos/sustratos/placas realizados de vitrocerámica propiamente dicha, sino igualmente aquellos o aquellas de cualquier otro material similar adecuado para las mismas aplicaciones, en particular resistentes a alta temperatura y/o que presentan un coeficiente de dilatación nulo o casi nulo (por ejemplo, inferior a 15.10^{-7} K^{-1}, como el caso de las placas vitrocerámicas utilizadas con fuegos radiantes). Preferiblemente, sin embargo, se trata de un artículo/sustrato/placa vitrocerámicos propiamente dichos.

Preferiblemente, el artículo según la invención está formado por una placa (sustrato) vitrocerámica predominantemente o casi plana (en particular con una flecha inferior al 0,1% de la diagonal de la placa y preferiblemente del orden de cero) y, como se ha indicado anteriormente, está destinada a servir de placa de cocción, por ejemplo integrada en una encimera de cocción o cocina, comprendiendo dicha encimera o cocina además elementos calefactores, tales como fogones radiantes o halógenos o elementos de calentamiento por inducción.

La placa presenta generalmente una cara "superior" (cara visible) en posición de uso, otra cara "inferior" (frecuentemente oculta, por ejemplo, en el bastidor o caja de una cocina) en posición de uso, y un borde (o canto o espesor). La cara superior es generalmente plana y lisa, pero también puede presentar (además de la rugosidad en al menos una zona como se ha definido anteriormente) al menos una (otra) zona en relieve y/o en hueco y/o al menos una abertura (por ejemplo si la placa incorpora una abertura destinada a recibir un quemador de gas atmosférico), generalmente funcional(es) (para fines de señalización o para usos particulares de la placa), quedando las variaciones de superficie fuera, si es necesario, de estas zonas y aberturas y de las zonas texturizadas según la invención, siendo generalmente inferiores en algunos nm. La cara inferior es generalmente lisa o está provista de picos (del orden de 1 a algunos mm) que aumentan su resistencia mecánica y obtenidos tradicionalmente por

laminación. En el caso de los picos, se puede aplicar eventualmente una resina de índice a la superficie inferior con el fin de alisarla.

El artículo según la invención se basa ventajosamente en cualquier vitrocerámica que tenga, intrínsecamente, una transmisión luminosa que varíe de 0,8% a 40% y una transmisión óptica de al menos 0,1% para al menos una longitud de onda, comprendida en el campo visible, por encima de 420 nm (y hasta 780 nm). Por "intrínsecamente" se entiende que el sustrato posee dicha transmisión por sí mismo, sin revestimiento(s). La transmisión luminosa se mide según la norma ISO 9050:2003 utilizando el iluminante D65, y es la transmisión total (integrada en el campo visible), teniendo en cuenta tanto la transmisión directa como la eventual transmisión difusa, realizándose la medición, por ejemplo, utilizando un espectrofotómetro provisto de una esfera integrante, convirtiéndose a continuación la medida a un espesor dado, si es necesario, en el espesor de referencia de 4 mm según la norma ISO 9050:2003.

La invención es adecuada para placas vitrocerámicas oscuras, claras o coloreadas. En el caso de una placa de transmisión luminosa que varíe de 2,3% a 40% y de transmisión óptica de al menos 0,6% para al menos una longitud de onda comprendida en el intervalo de 420 a 480 nm, la vitrocerámica presenta preferiblemente al menos un medio de enmascaramiento destinado a enmascarar al menos una parte de los elementos subyacentes asociados (principalmente medios de calentamiento) en forma, si es necesario, de uno o varios revestimientos suplementarios (situados generalmente sobre la parte inferior de la placa) además del revestimiento estructurado según la invención (situado generalmente sobre la cara superior de la placa con el fin de evitar las huellas dactilares).

La invención se aplica de forma particularmente ventajosa a placas oscuras (principalmente tales que el valor de L* en el sistema colorimétrico CIE, calculado a partir del espectro de transmisión de dicha vitrocerámica en el campo visible, sea inferior al 70%), que presentan principalmente una transmisión luminosa en el campo visible de 0,8% a 5% y una transmisión óptica superior al 0,1% para al menos una longitud de onda en el campo visible superior a 450 nm.

La vitrocerámica utilizada comprende, por ejemplo, los siguientes constituyentes y/o se obtiene por ceramización a partir de un vidrio de la siguiente composición, en los límites expresados a continuación en porcentajes en peso: SiO_2: 52 – 75 %; Al_2O_3: 18 – 27 %; Li_2O: 2,5 - 5,5 %; K_2O: 0 – 3 %; Na_2O: 0 – 3 %; ZnO: 0 – 3,5 %; MgO: 0 – 3 %; CaO: 0 – 2,5 %; BaO: 0 – 3,5 %; SrO: 0 – 2 %; TiO_2: 1,2 - 5,5 %; ZrO_2: 0 – 3 %; P_2O_5: 0 – 8 %. También puede comprender hasta 1% en peso de constituyentes no esenciales que no afectan a la fusión del vidrio madre o a la posterior desvitrificación que conduce a la vitrocerámica, principalmente colorantes tales como óxido de vanadio, etc.

El artículo según la invención puede incluir igualmente diversos revestimientos funcionales y/o decorativos, a base de esmalte, pintura, etc. Por ejemplo, una de las caras del sustrato puede incluir una capa de esmalte para decoración, enmascaramiento u otra función (homogeneización de la iluminación, etc.). La capa estructurada según la invención puede recubrir, si es necesario al menos en parte, uno o varios de los otros revestimientos presentes (de enmascaramiento, funcionales y/o decorativos) y/o uno y/o el otro de dichos revestimientos se pueden encontrar, si es necesario, en la cara opuesta (en particular inferior) del sustrato.

Asimismo, el artículo según la invención puede incluir otros elementos y/o capas de los constituyentes mencionados anteriormente. Por ejemplo, cuando se trata de un módulo de cocción, el artículo puede estar provisto de (o asociado con) elemento(s) funcional(es) o de decoración suplementario(s) (marco, conector(es), cable(s), elemento(s) de mando), etc. También puede incluir una o más fuentes luminosas, una o más guías de ondas, uno o más medios de extracción de la radiación emitida por la fuente o las fuentes (capas añadidas o tratamiento(s) difusor(es) obtenidos, por ejemplo, por grabado con láser, impresión de esmalte, ataque químico (ácido ...) o mecánico (chorreo con arena ...), etc.), uno o más dispositivos de visualización (realizándose la visualización a través del sustrato), etc. El artículo también comprende generalmente medios de mando y/o de control de los elementos de calentamiento asociados.

La invención se refiere igualmente a aparatos (o dispositivos) de cocción y/o de mantenimiento a alta temperatura que comprenden al menos (o que consisten en) un artículo según la invención (por ejemplo, cocinas, encimeras de cocción encastrables, hornos, etc.) y que comprenden, si es necesario, uno o varios elementos de calentamiento tales como uno o varios elementos radiantes o halógenos y/o uno o varios quemadores de gas atmosférico y/o uno o varios medios de calentamiento por inducción. La invención abarca tanto aparatos de cocción que comprenden una sola placa como aparatos que comprenden varias placas, siendo cada una de estas placas, si es necesario, de un solo fuego o de múltiples fuegos. Por el término "fuego" se entiende un emplazamiento de cocción. La invención se refiere igualmente a aparatos de cocción mixtos en los que la placa o placas de cocción incluyen varios tipos de fuegos (fuegos de gas, fuegos radiantes, halógenos o de inducción). Además, la invención no se limita a la fabricación de placas o módulos de cocción para cocinas o encimeras de cocción. Los artículos fabricados de acuerdo con la invención pueden ser igualmente otros módulos planos o placas que deben presentar una gran insensibilidad a las variaciones de temperatura.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento para obtener el artículo tal como se ha definido. En efecto, la presente invención ha puesto a punto un procedimiento de fabricación del artículo según la invención según el cual se obtiene la rugosidad deseada (entre 2 y 100 µm para las dimensiones características en el plano de la superficie rugosa y 2 y 50 µm para la altura H) sobre el sustrato, más precisamente sobre la capa a estructurar

depositada en la superficie del sustrato, por duplicación (o replicación o transferencia) de una rugosidad objetivo (o motivos de dimensiones características elegidas) con ayuda de un almohadilla o máscara moldeada a los contornos de dicha rugosidad objetivo. El procedimiento según la invención permite la transferencia eficaz de un motivo con las dimensiones deseadas (2 µm a 100 µm para las dimensiones características en el plano de la superficie rugosa y entre 2 y 50 µm para la altura H) a la capa a estructurar aplicada sobre el sustrato vitrocerámico e incluso puede generalizarse a la transferencia de rugosidades que presentan otras dimensiones funcionales o estéticas, como se especifica más adelante.

Recuérdese que la fabricación de placas vitrocerámicas se lleva a cabo generalmente de la siguiente manera: en un horno de fusión, el vidrio de composición elegida se funde para formar la vitrocerámica, luego el vidrio fundido se lamina en una cinta u hoja estándar haciendo pasar el vidrio fundido entre los rodillos de laminación y la cinta de vidrio se corta a las dimensiones deseadas. Las placas así cortadas se ceramizan de una manera conocida *per se*, consistiendo la ceramización en cocer las placas según el perfil térmico elegido para transformar el vidrio en el material policristalino llamado "vitrocerámica" cuyo coeficiente de dilatación es nulo o casi nulo y que resiste un choque térmico que puede llegar hasta 700ºC. La ceramización comprende generalmente una etapa de elevación progresiva de la temperatura hasta el dominio de nucleación, situado generalmente en las proximidades del dominio de transformación del vidrio, una etapa de recorrido de varios minutos del intervalo de nucleación, una nueva elevación progresiva de la temperatura hasta la temperatura del escalón de ceramización, el mantenimiento de la temperatura del escalón de ceramización durante varios minutos y luego un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente. Si es necesario, el procedimiento comprende igualmente una operación de corte (generalmente antes de la ceramización), por ejemplo, por chorro de agua, trazado mecánico con un cortador de vidrio, etc. seguido de una operación de conformación (amoladura, biselado, ...).

En el procedimiento según la invención, se deposita una capa apta para ser deformada (o estructurable) sobre el sustrato vitrocerámico (después o eventualmente antes, dependiendo del tipo de capa, de la ceramización del vidrio precursor - o vidrio madre o *green glass* – que permite obtener dicho sustrato), luego se aplica sobre la capa apta para ser deformada la cara estructurada de una almohadilla o máscara, previamente moldeada a los contornos de la rugosidad deseada (o rugosidad objetivo), como se explica a continuación, y se transfiere (o duplica) dicha rugosidad, en particular en caliente y bajo presión, sobre dicha capa estructurable (o deformable).

La formación de la máscara a los contornos seleccionados y luego la duplicación sobre la capa apta para ser deformada hacen posible la obtención de la rugosidad deseada sobre el sustrato según la invención. Esta rugosidad, de profundidad del orden del micrómetro, no puede obtenerse de hecho por otros procedimientos de conformación utilizados para relieves de mayores dimensiones en el campo de la vitrocerámica, tal como el laminado. Otros procedimientos que permiten obtener relieves de algunos milímetros, como el grabado con láser o el ataque químico, tampoco son adecuados para obtener el producto según la invención, como lo son los procedimientos en otros campos, tales como que las técnicas litográficas (utilizadas en electrónica) no son adecuados para las vitrocerámicas y la fabricación de productos en masa debido a su alto costo, su lentitud, su complejidad (varias etapas), etc.

Como se indicó anteriormente, la capa apta para ser deformada es ventajosamente una capa sol-gel, apta para volver a pasar al estado viscoso/deformable bajo una cierta temperatura (por encima de la temperatura de transición vítrea) y, por lo tanto, ser estructurada como se desee según la invención. Como se mencionó anteriormente, esta capa es, por ejemplo, una capa de sol hidrolizado a base alcóxido(s) y/o haluro(s) de al menos un metal elegido entre Si, Ti, Zr, W, Sb, Hf, Ta, V, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, Ce con un grupo orgánico no reactivo, que permite, si es necesario, mantener una cierta flexibilidad.

La deposición de esta capa sobre el sustrato se puede hacer de diferentes maneras, en particular por vía líquida (principalmente por deposición del sol), tal como la deposición por centrifugación del sol (*spin coating* o paso por el marco giratorio), la deposición por remojo en el sol (*dip coating*, o la pulverización del sol (*spray coating*) y luego, si es necesario, esparcimiento las gotas por rascado, cepillado, calentamiento, etc., o incluso, se puede hacer también por revestimiento laminar (deposición del sol con ayuda una abertura que se desplaza por encima del sustrato). La deposición puede ir seguida, cuando sea apropiado, por una etapa de secado del sol (en particular a menos de 100ºC) para evaporar el disolvente y fijar la capa, sin eliminar por tanto su aptitud de experimentar una estructuración posterior. Es importante controlar las condiciones de preparación de la solución sol-gel para que la capa permanezca deformable durante el procedimiento (por ejemplo, es necesario evitar cualquier calentamiento que pueda hacer que la capa se polimerice irreversiblemente). La deposición se puede realizar sobre una parte del sustrato (por ejemplo, sobre el panel de mandos) o principalmente sobre la totalidad de una cara.

Conforme a la presente invención, la rugosidad objetivo se obtiene ventajosamente de una rugosidad preexistente presente sobre otra superficie o sobre otro producto.

Ventajosamente, se usa una máscara (o almohadilla) a base de un material a la vez sólido y flexible, tal como un material polimérico, en particular del tipo elastómero, por ejemplo PDMS (polidimetilsiloxano) o VDMS (vinildimetilsiloxano), o EVA (etileno-acetato de vinilo) o epoxi o un copolímero, estando este material opcionalmente tratado en su superficie por ejemplo, con una capa de silano fluorado y/o TMCS (triclorometilsiloxano) para desarrollar una superficie antiadherente (esta capa antiadhesiva no excede de algunos pocos nanómetros de

espesor y, por lo tanto, no modifica los motivos llenando las cavidades de la máscara, permitiendo esta capa en particular usar la máscara varias veces), presentando el uso de una máscara flexible la ventaja de respetar la superficie del sustrato, minimizar la presión requerida para establecer un contacto con la capa a estructurar, y poder ser conformada durante su producción a la rugosidad objetivo deseada. Dicha máscara (principalmente de PDMS) tiene también la ventaja de aumentar la cinética de la condensación sol-gel con una mejor evaporación posible del disolvente en comparación con los moldes duros (por ejemplo, de silicio y níquel).

La máscara se obtiene, por ejemplo, aplicando o vertiendo el material polímero o sus precursores sobre una superficie sólida que tiene la rugosidad objetivo y luego fijando la máscara, si es necesario por enfriamiento, calentamiento (por ejemplo, hasta 80ºC) y/o reticulación, para obtener la máscara de perfil inalterado deseado. En particular, el polímero líquido puede ser llevado por encima de su punto de fusión o de su temperatura de transición vítrea y luego ser enfriado, o la máscara de polímero se puede obtener mezclando y vertiendo dos monómeros que reaccionan entre si (y luego permanecen inalterados) a temperatura ambiente o por calentamiento, o puede aplicarse una película de polímero a la superficie objetivo y luego calentarse por encima de su punto de fusión o de su temperatura de transición vítrea y ser ponerse bajo presión, y luego permanecer ser fijada por enfriamiento, etc.

La superficie objetivo de rugosidad utilizada puede ser cualquier superficie de objeto preexistente o puede ser una superficie creada, por ejemplo, por chorreo con arena sobre un rodillo e impresa antes por laminación sobre una película de plástico (adición a la almohadilla elastómera). El procedimiento es principalmente compatible con el uso de máscaras de bajo coste formadas por láminas de polímero texturizadas producidas por *roll-to-roll*. Por lo tanto, es posible duplicar cualquier superficie rugosa de dimensiones deseadas para el artículo según la invención sin tener que producir un molde metálico o compuesto u otro dispositivo costoso para este propósito. El método según la invención también se puede usar con ventajas para funcionalizar y/o conferir un aspecto estético particular a la vitrocerámica duplicando superficies adecuadas para conferir la función o la estética deseada de una manera sencilla y sin invertir en equipo costoso. Por lo tanto, el procedimiento según la invención permite obtener el producto deseado según la invención, pero también por extensión de otros productos vitrocerámicos que tengan una rugosidad funcional y/o estética diferente, en particular una rugosidad inferior a 100 µm (es decir, dimensiones características inferiores a 100 µm).

El motivo creado en la máscara es generalmente el negativo del motivo que se ha de duplicará o una parte del motivo que se ha de duplicar. El motivo final puede formarse, si es necesario, con varias máscaras (idénticas o diferentes) o por varias pasadas. También es posible usar varias sub-máscaras de pequeños tamaños para formar una máscara de tamaño, lo que facilita su fabricación y da más flexibilidad (cambio de una de las máscaras si es necesario en caso de desgaste, defectos…). La superficie de la capa depositada sobre la vitrocerámica también puede ser estructurada varias veces, preferiblemente en continuo, usando máscaras que pueden ser similares o distintas. La máscara puede tener también varias zonas con motivos distintos por su tamaño, su distancia, etc. Como ya se ha indicado anteriormente, los motivos obtenidos pueden no tener formas geométricas perfectas. En el caso de motivos con ángulos agudos, el motivo si es necesario puede redondearse también sin afectar a las prestaciones requeridas.

La máscara se usa, por ejemplo, plana para estructurar la capa (luego se asocia si es necesario con una prensa plana) o también se puede usar curvada y/o asociada con un medio giratorio (tal como un cilindro, etc.).

La estructuración (o duplicación de los motivos) de la capa estructurable depositada sobre la vitrocerámica se lleva a cabo aplicando la máscara por deformación viscoelástica por contacto con la máscara estructurada en caliente y aplicando presión, y eventualmente por llenado capilar de la máscara flexible estructurada. La estructuración se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas adecuado para un umbral de condensación suficiente que garantice la resistencia térmica de la estructuración, con una duración de estructuración asociada (generalmente inferior o igual a 2 horas, preferiblemente inferior o igual a 1 hora, incluso más preferiblemente 30 minutos) generalmente tanto menor cuando la estructuración se lleva a cabo a altas temperaturas.

La estructuración comienza desde el momento en que la máscara se hunde en la capa, y termina cuando se retira la máscara, ya sea aplicada y retirada en caliente, o ya sea después del descenso de la temperatura de la máscara que queda sobre la capa.

El calentamiento durante la estructuración (calentamiento exterior y/o calentamiento de la almohadilla propiamente dicha) se puede realizar mediante una lámpara infrarroja o halógena o mediante un fluido calentado o una resistencia, etc. Este calentamiento (térmico, radiante ...) se puede mantener durante una parte de la fase de contacto o se puede cortar o incluso ser invertido (enfriamiento) con el fin de volver rígido el producto. Para limitar los costes de energía y/o una deformación de la almohadilla o máscara de polímero, puede preferirse una temperatura de estructuración inferior o igual a 200ºC o incluso 180ºC. Por ejemplo, la estructuración se puede llevar a cabo a una temperatura entre 100ºC y 130ºC durante 10 minutos a 30 minutos, o a una temperatura ligeramente más alta (en particular entre 150ºC y 180ºC) durante una menor duración (por ejemplo, inferior o igual a 10 minutos). Al mismo tiempo, la almohadilla se calienta generalmente después de ponerse en contacto con la capa para favorecer la impresión.

Durante la estructuración, se aplica también generalmente una presión, por ejemplo, inferior a 5 bares, preferiblemente inferior a 2 bares. En particular y ventajosamente, se puede usar un fluido a presión para comprimir la máscara o la almohadilla contra el sustrato, lo que permite superar las limitaciones observadas con el uso de una prensa mecánica (tales como los defectos de planeidad que pueden conducir a una variación de presión que causa una variación en la profundidad de los motivos transferidos). Este fluido a presión se puede aplicar usando un recinto a presión, una membrana flexible que retranscribe la presión del fluido o incluso corrientes de fluidos a presión a través de aberturas dispuestas a lo largo de la superficie de contacto, etc.

Por ejemplo, se puede introducir el sustrato revestido con la capa y la máscara en una envolvente de material no permeable, colocar el conjunto en un recinto hermético, evacuar el aire del recinto (por ejemplo, hasta una presión como máximo igual a 5 milibares), sellar la envolvente antes de reintroducir el aire en el recinto, introducir la envolvente sellada y su contenido en un autoclave, aplicar una presión (por ejemplo, entre 0,5 y 8 bares) en caliente (por ejemplo, entre 25 y 200ºC durante 15 minutos a varias horas) luego abrir la envolvente y separar el sustrato estructurado obtenido y la máscara, siendo necesarios el sellado y la evacuación del aire para permitir la transmisión de la presión del fluido a la almohadilla. Si es necesario, la cara texturizada de la máscara es permeable al aire, evitando así la captura de burbujas de aire durante el sellado entre el sustrato revestido y la máscara. El tratamiento en autoclave también se puede reemplazar si es necesario por un simple tratamiento en estufa.

Los parámetros (temperatura, presión) se pueden ajustar según la naturaleza de la capa deformable, siendo el objetivo llegar a presionar la máscara contra la capa apta para ser deformada, mientras se reticula para hacerla no deformable. De esta manera, el motivo inscrito en la superficie de la almohadilla se imprime y se fija la capa depositada en la superficie del sustrato. Si es necesario, la temperatura del autoclave puede llevarse sucesivamente a una temperatura superior, luego inferior a la temperatura de transición vítrea del material polímero de la máscara, o viceversa, para controlar con precisión el comportamiento mecánico de la máscara y optimizar el contacto entre la máscara y el sustrato revestido.

La estructuración se lleva a cabo ventajosa y rápidamente después de la deposición de la capa (algunos minutos a algunas decenas de minutos) y puede realizarse en línea después de la deposición. Esta deposición se puede haber realizado antes o después de la ceramización y preferiblemente se realiza después de la ceramización.

La estructuración puede ir seguida por una etapa de tratamiento térmico o de tratamiento por radiación ultravioleta (en el caso en particular donde la capa contiene grupos polimerizables bajo radiación ultravioleta) para densificar la capa estructurada y para fijar dicha capa, y si es necesario, eliminar el(los) grupo(s) orgánico(s), por ejemplo, a una temperatura superior a 400ºC. La capa también puede ser sometida a un nuevo tratamiento térmico para cristalizarla, mejorar sus propiedades mecánicas, actuar sobre la naturaleza hidrófíla/hidrófoba de su superficie, etc.

De este modo, se obtiene una capa (en particular inorgánica) estructurada (por ejemplo, una capa de sílice), sin grietas y con una buena conservación de las dimensiones iniciales del objetivo, así como una buena resistencia mecánica. El procedimiento permite alcanzar dimensiones características de los motivos del orden de un micrómetro con una tolerancia a los defectos de texturización que no son perjudiciales para las prestaciones deseadas. Permite obtener un producto estructurado que es duradero y rápido de fabricar, con una texturización perfectamente regular en profundidad sobre una superficie más o menos grande según las necesidades.

Después de la estructuración, se puede someter el producto a diversas transformaciones del vidrio, incluida la conformación, como se mencionó anteriormente. El procedimiento es adecuado para la fabricación de productos de gran volumen y/o a gran escala. Se puede automatizar fácilmente y combinar con otras transformaciones del producto. No requiere ningún equipo específico y es compatible con los dispositivos comúnmente utilizados en la industria de las vitrocerámicas. En la medida que la máscara no se destruye durante el procedimiento, se puede reutilizar varias veces.

El procedimiento permite ampliar la gama de productos vitrocerámicos disponibles, y permite, si es necesario, aplicar motivos que tengan otras funcionalidades que el efecto antihuellas dactilares deseado y/o que confiere, si es necesario, un aspecto estético particular a la superficie de la vitrocerámica, dependiendo la función y las propiedades asociadas a la estructuración en particular de las dimensiones características, tales como la altura y el anchura del motivo y/o la distancia entre motivos o el paso.

Los artículos, en particular placas, según la invención pueden usarse en particular ventajosamente para producir una nueva gama de placas de cocción para cocinas o encimeras de cocción, y también pueden usarse con ventajas para producir elementos de pared o paredes (por ejemplo, puertas o parte de puertas) de hornos, etc.

Otros detalles y características ventajosas surgirán a continuación de la descripción de un modo de realización no limitativo de la invención con referencia a los dibujos adjuntos que muestran esquemáticamente en una vista lateral las etapas del procedimiento según la invención.

En este modo de realización de un artículo según la invención, el artículo 1 en cuestión es un módulo de cocción plano que comprende una placa vitrocerámica (sustrato) 2, presentando esta placa, por ejemplo, una cara superior lisa y una cara inferior lisa (pudiendo esta cara estar provista igualmente de picos) y un espesor de 4 mm, y una zona de visualización 3 para la que se busca el efecto antihuellas dactilares.

En una primera etapa, se produce una máscara flexible 4 de PDMS (polidimetilsiloxano) que tiene el perfil deseado.

Esta máscara se obtiene (etapa a) en el presente ejemplo por vertido PDMS líquido 5 sobre la superficie rugosa (rugosidad objetivo) 6 de un vidrio de la marca Satinovo comercializado por la sociedad Saint-Gobain Glass France. Después de solidificación a 80ºC durante dos horas y separación, la máscara de PDMS se trata por deposición química en fase vapor de TMCS (triclorometilsiloxano) para desarrollar una superficie antiadherente (se obtiene así una máscara lista para usar en la etapa b, que presenta el negativo de la rugosidad objetivo buscada).

Paralelamente, se produce una capa delgada (o película) de sol-gel 7 a partir de un sol de MTEOS (metiltrietoxisilano) hidrolizado en medio ácido. El sol se prepara, por ejemplo, a partir de una mezcla de metiltrietoxisilano/ácido acético en una relación en masa de 45/55. La solución se deja luego bajo agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de la hidrólisis completa de los grupos etoxi, la película, con un espesor comprendido entre 1 y 5 µm, se extiende por centrifugación sobre el sustrato vitrocerámico.

La máscara de PDMS se aplica luego sobre la capa sol-gel (etapa c), por ejemplo, a baja presión (inferior a 1,5 bares), llenándose las cavidades por capilaridad, calentamiento y presión (etapa d). La baja viscosidad de MTEOS favorece el llenado de las cavidades de la máscara y reduce también las tensiones de recocido posterior. La máscara se calienta ventajosamente después de ser puesta en contacto con la capa sol-gel, a una temperatura de 110ºC durante 30 minutos (variando la duración de la subida hasta dicha temperatura entre 3 minutos y 7 minutos, siendo la estructuración tanta más rápida cuanto más rápida es dicha subida).

Después del descenso progresivo hasta la temperatura ambiente, se separan la máscara y el producto estructurado (etapa e). La máscara también se puede retirar mientras está caliente, por ejemplo, a 80ºC.

La rugosidad producida 8 tiene las siguientes dimensiones características (medidas, por ejemplo, por un perfilómetro óptico, tal como el comercializado bajo la denominación *New View* por la sociedad Zygo, o bien por un perfilómetro mecánico o por contacto, etc.): se trata de una red de salientes de forma aproximadamente piramidal, de altura máxima H de 10-13 µm y de anchura l/longitud L entre 30 y 50 µm, siendo el espaciamiento (e) entre los salientes nulo (o próximo a cero) en este modo de realización

Los motivos se imprimen con una buena uniformidad en varios centímetros cuadrados (aproximadamente 20 cm por 20 cm) y corroboran los tamaños iniciales de la rugosidad objetivo (la del vidrio Satinovo de partida) transferida por la máscara.

El tratamiento térmico de la capa de MTEOS estructurada se lleva a cabo en un horno para densificar la red y obtener la oxidación y descomposición totales de los grupos metilo (CH_3). La conservación de los motivos depende del nivel de condensación de la película después de la estructuración. Con un nivel suficiente de condensación, el revestimiento está suficientemente reticulado para permanecer "sólido" durante la fase de calentamiento (mientras que puede volverse a fluidificar bajo el efecto de la temperatura si la tasa de condensación es demasiado baja). Aumentando esta tasa de condensación con la temperatura, cuanto más se eleva menor es el tiempo requerido para alcanzar el umbral de condensación. En el presente ejemplo, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente 500ºC durante dos horas. Las características de la estructura se conservan después del tratamiento térmico y se obtiene un revestimiento estructurado de sílice pura. Los motivos son estables en el tiempo y no son degradados por disolventes convencionales.

Antes de la estructuración, se pueden haber previsto una o más etapas adicionales, preferiblemente en continuo, tales como la deposición de capa(s) subyacente(s) e incluso aguas arriba, la formación del sustrato vitrocerámico. También es posible llevar a cabo una segunda estructuración y/u otras etapas posteriores a la estructuración.

La presente invención es particularmente adecuada para producir placas vitrocerámicas de cocción con propiedades antihuellas dactilares.

REIVINDICACIONES

1. Artículo que comprende al menos un sustrato vitrocerámico, en particular una placa, destinada, por ejemplo a cubrir o recibir al menos un elemento calefactor, caracterizado por que dicho sustrato presenta, en al menos una zona, una rugosidad de la superficie tal que las dimensiones características de los motivos que forman dicha rugosidad en el plano de la superficie rugosa están comprendidas entre 2 y 100 µm, estando comprendida la altura H de los motivos entre 2 y 50 µm.

2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que la rugosidad está formada por una red de motivos, en particular geométricos, estando inscrita la periferia de la sección longitudinal mayor de cada uno de los motivos entre dos círculos concéntricos, teniendo uno un diámetro de 2 µm y teniendo el otro con un diámetro de 100 µm.

3. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el espaciamiento (e) entre cada uno de los motivos es inferior o igual a 50 µm.

4. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los motivos tienen una sección longitudinal y/o transversal cuadrada o rectangular, con una altura, una longitud y un anchura comprendidas cada una entre 2 y 15 µm, preferiblemente entre 2 y 10 µm, y un espaciamiento inferior o igual a 50 µm, principalmente comprendido entre 1 y 50 µm, en particular inferior a 30 µm, y/o los motivos tienen una sección transversal triangular o piramidal, con una altura inferior 20 µm y un espaciamiento inferior a 30 µm.

5. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el sustrato presenta, en al menos una zona de al menos una cara, al menos una capa que presenta dicha rugosidad.

6. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicha capa es una capa sol-gel.

7. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 6, o dispositivo de cocción y/o de mantenimiento a alta temperatura, que comprende un artículo según una de las reivindicaciones 1 a 6, y que comprende uno o más elementos de calentamiento.

8. Procedimiento para la fabricación de un artículo según una de las reivindicaciones 1 a 7, según el cual se duplica una rugosidad objetivo con ayuda de una almohadilla o máscara moldeada a los contornos de dicha rugosidad objetivo sobre una capa depositada sobre dicho sustrato.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que se deposita una capa apta para ser deformada sobre el sustrato vitrocerámico, luego se aplica sobre dicha capa la cara estructurada de una almohadilla o máscara, previamente moldeada a los contornos de la rugosidad objetivo, y se transfiere dicha rugosidad, en particular en caliente y bajo presión, sobre dicha capa apta para ser deformada.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado por que la capa apta para ser deformada es una capa sol-gel y el material de la cara texturizada de la máscara es un polímero de tipo elastómero.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la máscara se obtiene aplicando o vertiendo el material polímero o sus precursores sobre una superficie que presenta la rugosidad objetivo y fijando luego la máscara, si es necesario, por enfriamiento, calentamiento y/o reticulación, con el fin de obtener la máscara de elastómero con el perfil fijado deseado.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque comprende una etapa posterior de tratamiento térmico para densificar y/o fijar la capa estructurada y, si es necesario, para eliminar el(los) grupo(s) orgánico(s).
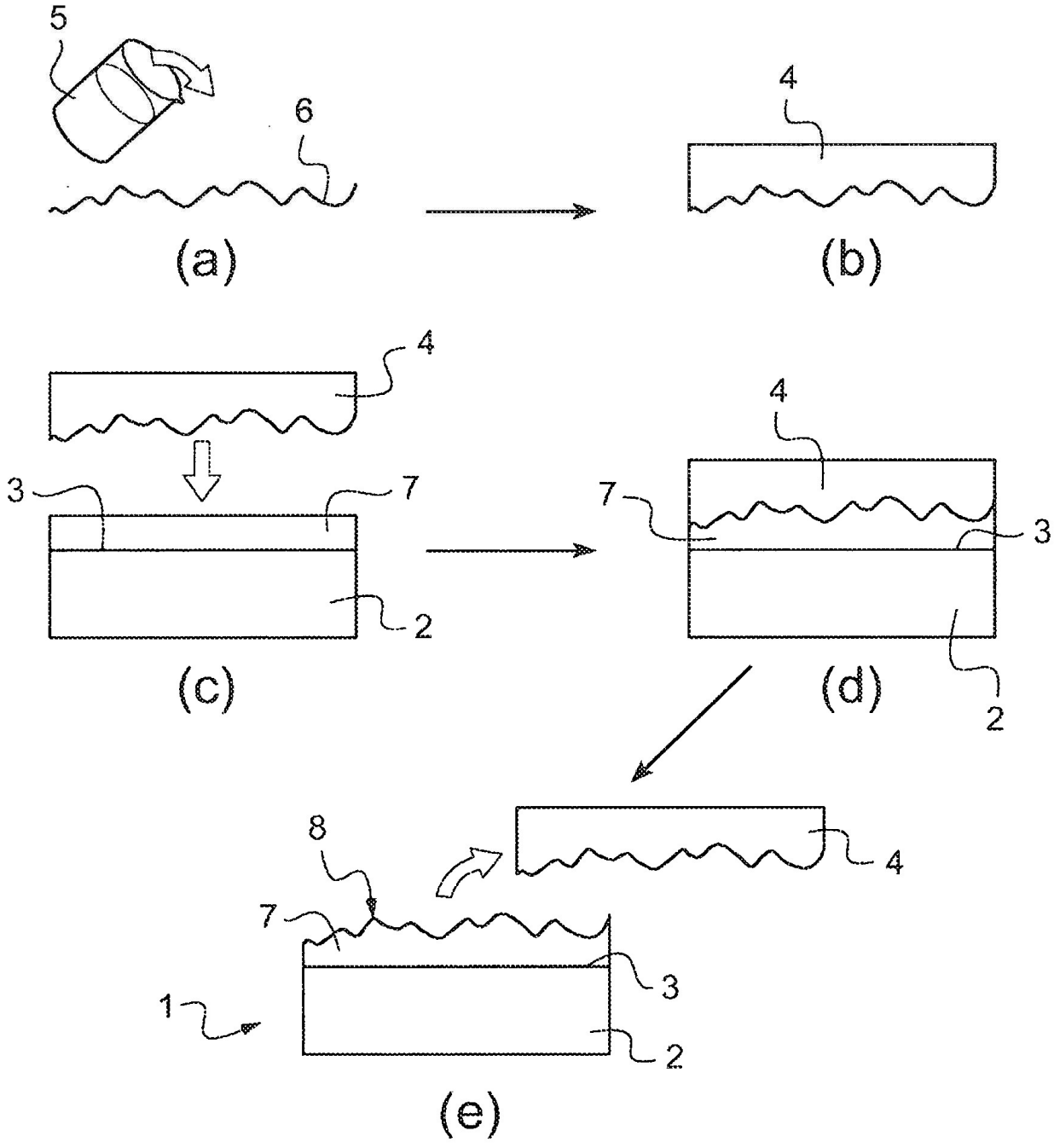
Figura única