

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 571**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01)
F24C 15/02 (2006.01)
F24C 15/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2017** **PCT/FR2017/051547**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2017** **WO17216487**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2017** **E 17735210 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024** **EP 3472113**

54 Título: **Artículo de vidrio vitrocerámico y método para obtener el mismo**

30 Prioridad:

17.06.2016 FR 1655634

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GUEDON, THIBAUT y
PASQUINET, CLÉMENT

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 980 571 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

Artículo de vidrio vitrocerámico y método para obtener el mismo

5 La presente invención se refiere a un artículo de vidrio, particularmente a un artículo vitrocerámico, destinado, por ejemplo, a cubrir o recibir elementos calefactores (tales como una placa de cocina, una puerta de horno, un inserto para chimenea, o una pantalla contra incendios, etc.), y a un proceso para obtener dicho artículo. La expresión “artículo de vidrio”, respectivamente “artículo vitrocerámico” se entiende que significa un artículo a base de un sustrato fabricado de material de vidrio, respectivamente fabricado de vitrocerámica, dicho sustrato, cuando corresponda, estando provisto de accesorios o elementos adicionales (decorativos o funcionales) necesarios para el uso final del mismo, siendo posible para el artículo denotar tanto el sustrato solo como el sustrato provisto de equipos adicionales (por ejemplo, una placa de cocina provista de su panel de control, sus elementos calefactores, etc.). Un artículo de vidrio “vitrocerámico” se entiende que significa, además de las vitrocerámicas principalmente contemplados, cualquier otro material de vidrio que tenga un coeficiente de expansión, o CTE, medido según la norma ISO 7991:1987, menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C, siendo posible, cuando corresponda, que dicho material reemplace la vitrocerámica en aplicaciones donde el material se combina con elementos calefactores, tales como la producción de placas de cocina.

20 Existen varios productos vitrocerámicos de uso común, particularmente las placas de cocina de vitrocerámica tienen mucho éxito entre los vendedores de electrodomésticos, los fabricantes de electrodomésticos y los usuarios. Este éxito se explica particularmente por el atractivo aspecto de estas placas y su facilidad para limpiarlas.

25 Una vitrocerámica es originalmente un vidrio, denominado vidrio precursor (o vidrio madre o vidrio verde), cuya composición química específica permite inducir una cristalización controlada mediante tratamientos térmicos adecuados, denominados tratamientos de ceramización. Esta estructura parcialmente cristalizada específica proporciona las propiedades únicas de las vitrocerámicas.

30 En la actualidad, existen diversos tipos de placas vitrocerámicas, cada variante siendo el resultado de estudios específicos y muchas pruebas, dado que es muy difícil realizar modificaciones en estas placas y/o en el proceso para obtenerlas sin correr el riesgo de un efecto desfavorable en las propiedades deseadas. Particularmente, para poder usarse como una placa de cocina, una placa vitrocerámica debe tener generalmente una transmisión en las longitudes de onda del rango visible que sea lo suficientemente baja como para enmascarar al menos algunos de los elementos calefactores subyacentes cuando no esté en uso y lo suficientemente alta como para que, dependiendo del caso (calefacción radiante, calefacción por inducción, etc.), por motivos de seguridad, el usuario pueda detectar visualmente los elementos calefactores cuando están encendidos y/o, cuando corresponda, leer los indicadores. También debe tener una alta transmisión en las longitudes de onda del rango infrarrojo, particularmente en el caso de placas con quemadores radiantes. Las placas de vitrocerámica también deben tener una resistencia mecánica suficiente según se demande en su campo de uso. Particularmente, para poder usarse como placas de cocina en el campo de los electrodomésticos, las placas vitrocerámicas deben tener una buena capacidad (como se define, por ejemplo, según la norma EN 60335-2-6) para resistir la presión y los impactos (soporte y caída de utensilios, etc.), etc.

45 Las placas de cocina más comunes son de color oscuro, particularmente de color negro, pero también existen placas de cocina de apariencia más clara (particularmente de color blanco que tienen, por ejemplo, una opacidad de al menos el 50 %, como se ha descrito en la patente FR 2 766 816), o incluso placas de cocina transparentes provistas de revestimiento opacificante.

50 El documento EP 2 796 432 A1 describe una placa de vidrio superior para una cocina, en la que el sustrato de vidrio está compuesto por una vitrocerámica translúcida con baja expansión. La parte posterior del sustrato está revestida con una capa de pintura perlada. La capa de pintura perlada está formada por un material de revestimiento pastoso que comprende pigmentos perlados y una resina de silicona, que además está revestida con una capa protectora que bloquea la luz, formada por un revestimiento pastoso que comprende pigmentos minerales negros y una resina de silicona.

55 Entre los revestimientos conocidos (funcionales y/o decorativos) para placas vitrocerámicas se encuentran habitualmente esmaltes a base de frita de vidrio y pigmentos. Particularmente, los esmaltes tienen la ventaja de poder depositarse sobre el vidrio precursor (o vidrio madre o vidrio verde) antes de la ceramización y de poder cocerse durante la ceramización, y también tienen la ventaja de poder soportar altas temperaturas (permitiendo, de este modo, el uso de diversos medios de calentamiento para la placa). Sin embargo, pueden reducir localmente la resistencia mecánica de las placas de vitrocerámica y pueden descascarillarse, particularmente para depósitos gruesos o depósitos producidos en varias pasadas, determinados colores adicionalmente no se pueden conseguir o son difíciles de obtener (particularmente, en una única pasada), la cocción de los esmaltes posiblemente también da lugar a la aparición de tonalidades no deseadas (por ejemplo, marrones o grises para los esmaltes negros).

65 También se conoce el uso de determinadas pinturas que resisten altas temperaturas, sin embargo, el uso de las mismas permanece más limitado que el de los esmaltes debido a su menor resistencia, particularmente la resistencia térmica y la resistencia a la abrasión.

Los revestimientos se depositan generalmente sobre la vitrocerámica mediante serigrafía, estando la decoración generalmente limitada a uno o unos pocos colores, cada color generalmente requiere una pasada de serigrafía, y estando los diseños generalmente limitados a formas simples (círculos, puntos, tintes mate, etc.). Sin embargo, este método implica cambiar la pantalla de serigrafía tan pronto como cambie la decoración de la placa, y también hace que sea necesario almacenar todas las pantallas necesarias para la impresión de los diversos modelos de placas vitrocerámicas.

También existen otras técnicas de revestimiento desarrolladas para la decoración de soportes de diferente naturaleza y que permiten decoraciones más variadas, por ejemplo, técnicas de impresión digital tales como la impresión por inyección de tinta, siendo estas técnicas generalmente más fáciles de realizar. Sin embargo, las tintas desarrolladas hasta la fecha para la impresión por inyección de tinta son adecuadas para decorar sustratos porosos (papel, plástico) y no resisten bien las altas temperaturas, siendo además insuficiente su adhesión a otros tipos de sustratos, tales como sustratos de vidrio, o son tintas cerámicas (que también pueden considerarse esmaltes), formadas por fritas de vidrio que están destinadas a fundirse durante la cocción para formar una matriz vítrea, y por pigmentos, siendo estas tintas más adecuadas para la deposición sobre materiales de vidrio sometidos a altas temperaturas, pero que al mismo tiempo tienen (como todos los esmaltes) el inconveniente de debilitar los materiales de vidrio sobre los que se depositan.

Aunque la deposición de estas tintas cerámicas o esmaltadas mediante impresión por inyección se ha intentado sobre vidrio y ha resultado satisfactoria para la decoración de vidrio arquitectónico donde la decoración está sometida a pocos esfuerzos mecánicos y térmicos; por otra parte, las composiciones desarrolladas y estas técnicas han demostrado hasta la fecha no ser muy adecuadas para la decoración de placas sometidas a altas temperaturas tales como placas de cocina de vitrocerámica o placas de cocina fabricadas de vidrio reforzado que tienen un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20°C y 300°C , los revestimientos obtenidos no cumplen con los requisitos habituales (en cuanto a resistencia mecánica, comportamiento frente a la suciedad, resistencia a la abrasión bajo condiciones de operación, etc.) de las placas de cocina.

Por lo tanto, actualmente no existe ninguna técnica que permita decorar de forma fácil y económica placas de cocina de vitrocerámica, o placas de cocina fabricadas de material de vidrio que tiene un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20°C y 300°C , mientras se cumple al mismo tiempo con las restricciones, particularmente restricciones térmicas y mecánicas, específicas de esta aplicación, y ofrece al mismo tiempo una gran flexibilidad y numerosas variaciones de decoraciones posibles.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar nuevos artículos de vidrio, particularmente artículos de vitrocerámica, particularmente placas novedosas (de tipo vitrocerámico) destinados a utilizarse con uno o más elementos calefactores, particularmente destinados a cubrir o recibir elementos calefactores tales como placas de cocina, ampliando el rango de productos existentes y que tienen una gran variedad de decoraciones, obteniéndose estas decoraciones de forma fácil y económica, mientras que conservan las propiedades, particularmente las propiedades térmicas y mecánicas, del artículo decorado que se desean en las aplicaciones a las que se destinan.

Este objetivo se logró mediante el artículo desarrollado según la invención y mediante el procedimiento ventajoso para obtener dicho artículo.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un nuevo artículo (o producto) de vidrio, particularmente vitrocerámica, formado de al menos un sustrato (o soporte) fabricado de material de vidrio (particularmente fabricado de vitrocerámica), tal como una placa (particularmente, una placa de vitrocerámica), estando dicho sustrato al menos parcialmente revestido (en la superficie, en al menos una porción de una cara, preferiblemente la cara inferior en el caso de una placa de cocina) con al menos una capa de tinta ventajosamente depositada mediante impresión por inyección de tinta, estando esta tinta (inicialmente) formada por (o a base de, o que comprende, o estando formada a partir de) pigmentos a nanoescala y al menos un aglutinante de silicona (a base de o formado a partir de silicona (resina(s) o polímero(s)), la tinta preferiblemente que comprende, como aglutinante(s), solo uno o algunos aglutinantes de silicona), estando dicha capa de tinta revestida con al menos una capa de pintura a base de (o que comprende, o estando formada por o a partir de) silicona, depositándose esta capa de pintura ventajosamente en forma de un tinte mate o de una capa uniforme, particularmente mediante serigrafía, y preferiblemente siendo opacificante.

La presente invención también se refiere a un proceso para fabricar un artículo de vidrio (particularmente, vitrocerámica) según la invención, formado de al menos un sustrato fabricado de material de vidrio (particularmente fabricado de vitrocerámica), en donde se aplica al menos una capa de tinta formada por pigmentos a nanoescala y al menos un aglutinante de silicona ventajosamente mediante impresión por inyección de tinta, sobre al menos una porción de dicho sustrato, y en donde al menos una capa de pintura a base de silicona se aplica sobre dicha capa de tinta, particularmente en forma de un tinte mate (o capa uniforme), estando el sustrato revestido opcionalmente seco (al aire libre cuando corresponda o mediante tratamiento, por ejemplo, tratamiento térmico) y/o cocido.

En la presente invención, el artículo está provisto, por lo tanto, de al menos un revestimiento decorativo y/o funcional en forma de una superposición de al menos dos capas o tipos de capas (revestimiento multicapa), que incluye al

menos una capa de tinta (primera capa o primer tipo de capa) formada por pigmentos a nanoescala y de un aglutinante de silicona, y al menos una (otra) capa (segunda capa o tipo de capa, “primera” y “segunda” denotan un orden relativo en el que una de las capas, la primera, está comparativamente más cerca del sustrato que la segunda o se deposita antes que la segunda) de pintura de silicona, depositándose la primera capa ventajosamente mediante impresión por inyección de tinta y haciendo posible particularmente producir la decoración o el diseño deseado, y depositándose la segunda capa de modo que cubre la primera (particularmente, por completo, y eventualmente cubriendo toda la cara que lleva el revestimiento multicapa) y particularmente protegiendo la primera capa, y sirve ventajosamente también como opacificante, depositándose esta segunda capa particularmente mediante serigrafía.

La tinta seleccionada está formada principalmente (a al menos el 50 % en peso, preferiblemente al menos el 80 % en la capa de tinta final) por pigmentos a nanoescala y por aglutinante(s) de silicona (es posible que la tinta inicial también contenga disolventes, que posteriormente se eliminan mediante secado o cocción, y/o es posible que la tinta contenga además un bajo contenido de aditivos y/o agentes de relleno). Esta tinta, a diferencia de las tintas cerámicas, está ventajosamente libre de frit de vidrio. Se deposita ventajosamente mediante impresión por inyección de tinta y forma una capa, particularmente de varias micras de espesor sobre el sustrato de vidrio vitrocerámico, esta capa generalmente no es opaca (transparente o translúcida). Por lo tanto, se puede observar que la capa de tinta seleccionada, y en la configuración de la invención que combina las dos capas, tiene una buena adhesión al material de vidrio vitrocerámico, sin siquiera necesitar cocción después de la deposición de la misma, ni requerir la deposición previa de una imprimación de adhesión, y no debilita mecánicamente el sustrato de vidrio vitrocerámico (a diferencia, particularmente, de un esmalte), mientras que la pintura seleccionada sirve como protección térmica y ventajosamente como opacificante (cuando corresponda oculta los elementos cubiertos por la placa, tal como los sistemas de calefacción, cuando no se utilizan, mientras permiten verlos, cuando corresponda, cuando están encendidos), el uso de una u otra de estas capas por sí sola, por otro lado, no es satisfactoria para obtener un artículo como se desea según la invención.

El conjunto de tinta específica y pintura específica elegido también permite combinar las ventajas de dos tipos de deposiciones diferentes, particularmente eligiendo la impresión por inyección de tinta para el primer tipo de capa para poder proporcionar al artículo con diversos diseños en alta resolución (de tipo fotográfico), en pequeñas tiradas cuando corresponda y mientras pueda, si fuese necesario, personalizar las impresiones individualmente sin necesidad de equipos costosos o cambios de equipo complejos, y eligiendo una técnica de deposición más convencional para el segundo tipo de capa para poder depositar una capa rápidamente sobre una superficie, cuando corresponda, más grande (como un tinte mate sobre toda la cara inferior, por ejemplo), mientras conserva las propiedades, particularmente la resistencia térmica y la resistencia mecánica, que se requieren para artículos de este tipo, particularmente para las aplicaciones a las que se destinan. Particularmente, el artículo tiene una buena resistencia térmica (a diferencia de lo que se puede obtener, por ejemplo, con las tintas comerciales habituales utilizadas solas, particularmente las tintas curables ultravioleta, que se degradan durante la cocción del revestimiento), particularmente cuando la tinta utilizada es una tinta negra (a base de pigmentos negros, particularmente de tipo negro de carbón, como se indica más adelante).

Por lo tanto, la presente invención ha desarrollado un producto y una técnica de revestimiento para vitrocerámicas o materiales de vidrio que tiene un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C que se puede utilizar para producir placas de cocina, haciendo posible obtener una mayor variedad de decoraciones mientras cumplen las restricciones, particularmente las restricciones térmicas y mecánicas específicas de la aplicación preferida a la que se destina (placas decoradas sometidas a altas temperaturas tales como las placas de cocina) y siendo esto de forma económica, sencilla y efectiva mientras debilita lo menos posible el material vitrocerámico con efectos cromáticos o renderizados que son innovadores o difíciles de obtener hasta la fecha, haciendo posible que estas decoraciones sean funcionales (identificación de zonas, por ejemplo, zonas de visualización de control, etc.) y/o estéticas, el revestimiento desarrollado tiene una buena resistencia (particularmente, resistencia mecánica, resistencia térmica y/o resistencia a la abrasión) y una buena durabilidad del artículo revestido obtenido.

Preferiblemente, el sustrato que forma el artículo según la invención (o el propio artículo si está formado únicamente por el sustrato) es una placa, destinada, por ejemplo, a cubrir o recibir al menos un elemento calefactor, particularmente destinada a utilizarse como placa de cocina o como una pared (particularmente, puerta o parte de una puerta) para un horno o inserto de chimenea o también una pantalla contra incendios.

Generalmente, el sustrato tiene forma geométrica, particularmente rectangular, o incluso forma cuadrada o incluso forma ovalada, etc., y generalmente tiene una cara “superior” o “externa” (cara visible u orientada al usuario) en la posición de uso, otra cara “inferior” o “interna” (generalmente, oculta, por ejemplo, en un marco o carcasa de una pieza de mueble) en la posición de uso, y una cara del borde (o borde o espesor). La cara superior es generalmente plana y lisa pero también puede tener al menos una zona elevada y/o al menos una zona rebajada y/o al menos una abertura y/o bordes biselados (estas formas se han añadido durante la fabricación del sustrato, por ejemplo, mediante laminación o flexión por pandeo o presión, y etc., o se han añadido en operaciones fuera de línea), y etc., estas variaciones de forma constituyen ventajosamente variaciones continuas en la placa (sin cambios en materiales o uniones). La cara inferior es generalmente plana y lisa según la presente invención, pero puede, cuando corresponda, también tener estructuraciones (por ejemplo, espárragos).

El espesor del sustrato de vidrio, particularmente vitrocerámica, usado es generalmente de al menos 2 mm, particularmente al menos 2,5 mm, particularmente es del orden de 3 a 30 mm, y de forma ventajosa es menor que 15 mm, particularmente es del orden de 3 a 15 mm, particularmente de 3 a 6 mm.

5 El sustrato (respectivamente el artículo) está fabricado preferiblemente de vitrocerámica, que es resistente a altas temperaturas, y que tiene ventajosamente un CTE cero o casi cero, particularmente menor que (como valor absoluto) $30 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C, particularmente menor que $15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, o incluso menor que $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C.

10 De modo más general, la presente invención se aplica a un sustrato (respectivamente, un artículo) fabricado de cualquier material de vidrio que tenga un CTE (coeficiente de expansión) menor que (como valor absoluto) $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C, ya sea una vitrocerámica (cuyo CTE es ventajosamente menor que $30 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), o cualquier otro material de vidrio que tenga un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C, por ejemplo, un vidrio reforzado (particularmente, vidrio templado química o térmicamente). El coeficiente de expansión térmica, o CTE, se mide entre 15 la temperatura ambiente (particularmente, aproximadamente 25 °C) y 300 °C (también denominado CTE_{300 °C}) según la norma ISO 7991:1987, utilizando particularmente un dilatómetro de alta temperatura de referencia DIL 402C vendido por la empresa Netzsch a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

20 Preferiblemente, el sustrato del artículo según la invención está formado de un material de vidrio, particularmente de una vitrocerámica, que es transparente, que tiene particularmente una transmisión de luz T_L (medida según la norma ISO 9050:2003 utilizando el iluminante D65, por ejemplo, con la ayuda de un espectrofotómetro equipado con una esfera integradora, la medición con un espesor determinado se convierte entonces, cuando corresponda, en el espesor de referencia de 4 mm, esta transmisión total, integrada en el rango visible, tiene en cuenta la transmisión directa y la posible transmisión difusa) mayor que el 10 %, preferiblemente mayor que el 70 %, particularmente mayor que el 80 %.

25 En el caso de una vitrocerámica, este sustrato transparente generalmente comprende cristales de estructura de cuarzo β dentro de una fase vítrea residual.

La vitrocerámica utilizada puede tener particularmente una composición tal como se ha descrito en las solicitudes de patente publicadas bajo los siguientes números: WO2013171288, US-2010167903, WO2008065166, EP2086895, 30 JP2010510951, EP2086896, WO2008065167, US-2010099546, JP2010510952, EP0437228, WO2016038319, siendo esta vitrocerámica particularmente una vitrocerámica de aluminosilicato de litio, siendo esta vitrocerámica, por ejemplo, la de las placas vendidas con el nombre KeraLite de las empresas Eurokera y Keraglass.

La vitrocerámica utilizada puede comprender, cuando corresponda, colorantes que proporcionan coloraciones 35 particulares al sustrato, por ejemplo, óxido de vanadio, óxido de hierro, óxido de cobalto, óxido de cerio, óxido de selenio, óxido de cromo, o incluso óxido de níquel, óxido de cobre y/u óxido de manganeso, etc.

La vitrocerámica utilizada puede refinarse con arsénico (es decir, que tiene (un vidrio madre con) una composición 40 que comprende del orden del 0,2 % al 1,5 % en peso de óxido de arsénico (expresado como As_2O_3)), o puede no refinarse con arsénico (que tiene particularmente un contenido de óxidos de arsénico menor que 0,2 %, particularmente menor que 0,1 %, o incluso cero) o refinarse con estaño o refinarse con sulfuro(s), y puede obtenerse mediante laminación o mediante el procedimiento de flotado.

45 Cuando corresponda, el material de vidrio utilizado también puede ser un vidrio no ceramizado que tiene un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, particularmente que esté templado, por ejemplo, un aluminosilicato de litio templado como se ha descrito en las solicitudes de patente publicadas con los siguientes números: FR1060677, WO2012080672, o en la solicitud presentada en Francia bajo el número 1363157, o también un vidrio templado de otro tipo (cal sodada, borosilicato, etc.), por ejemplo, como se ha descrito en la solicitud publicada con el número WO2012146860.

50 El primer tipo de capa del revestimiento (final), depositado o encontrado sobre el sustrato, puede cubrir una o más zonas de la superficie del sustrato, estando esta capa (y también la segunda capa depositada sobre esta primera capa, y el revestimiento final formado de los dos tipos de capas) preferiblemente en la (o como) cara inferior o interior del sustrato, particularmente cuando este último es una placa destinada particularmente a utilizarse como placa de cocina. El primer tipo de capa generalmente cubre solo una porción de la cara del sustrato sobre la que se deposita 55 este tipo de capa (preferiblemente la cara inferior o interior anteriormente mencionada) para, particularmente, formar el (los) diseño(s) deseado(s), mientras que el segundo tipo de capa generalmente cubre prácticamente la totalidad (por ejemplo, al menos el 90 % de la superficie) o la totalidad, no solo de este primer tipo de capa sino también de esta misma cara, por ejemplo, para enmascarar los elementos que se encuentran detrás de esta cara, particularmente cuando el artículo no está funcionando o no está en uso.

60 El primer tipo de capa/tinta depositada está formado según la invención por pigmentos a nanoescala y por lo menos un aglutinante de silicona. El término “tinta” implica la presencia de pigmentos y aglutinante(s) o disolvente(s), y también connota un modo de deposición tal como la impresión por inyección de tinta en la presente invención.

Se entiende por pigmentos a nanoescala o pigmentos de tamaño nanométrico las partículas de (o que forman estos) pigmentos que tienen una dimensión o tamaño menor que 100 nanómetros, preferiblemente menor que 50 nm, independientemente de la forma de estas partículas.

El tamaño de una partícula se refiere a su diámetro equivalente, es decir, el diámetro de la esfera que se comportaría de forma idéntica durante el análisis del tamaño de partícula de las partículas (o del polvo formado de dichas partículas) que (inicialmente) forman los pigmentos en cuestión, la distribución del tamaño de partículas (conjunto de tamaños de partículas) se mide particularmente mediante un análisis de tamaño de partículas con láser. Ventajosamente, al menos el 50 %, y preferiblemente al menos el 90 %, de los pigmentos presentes en la tinta utilizada en la presente invención tienen un tamaño menor que 100 nm (la distribución de tamaño se evalúa entonces utilizando el percentil D50, lo que significa que el 50 % de las partículas del conjunto de partículas considerado (o del polvo considerado) tienen un tamaño menor que D50, o utilizando respectivamente el percentil D90, lo que significa que el 90 % de las partículas del conjunto de partículas considerado tiene un tamaño menor que D90), y preferiblemente menor que 50 nm, y particularmente de forma preferente todos los pigmentos de la tinta tienen un tamaño a nanoescala.

El primer tipo de capa/tinta depositada está formada ventajosamente por al menos el 5 %, preferiblemente al menos el 10 % en peso de pigmentos a nanoescala (en la capa de tinta final), y el contenido de pigmento no supera preferiblemente el 50 % en peso en la composición de la tinta (en la capa de tinta final, una vez seca).

Los pigmentos utilizados para producir la capa de tinta pueden ser minerales u orgánicos, y preferiblemente resisten el calor. Por ejemplo, es posible utilizar pigmentos de negro de carbón, ftalocianina, litolrubina o diariluro, o también pigmentos a base de óxidos metálicos, tales como óxidos de cromo, óxidos de cobre, óxidos de hierro, óxidos de cobalto, óxidos de níquel, óxidos de zinc, óxidos de manganeso, óxidos de cerio, óxidos de titanio, etc., o pigmentos a base de cromatos de cobre o cobalto, etc. Preferiblemente, se utilizan pigmentos negros de tipo negro de carbón.

Los pigmentos se disuelven o dispersan particularmente en el aglutinante de silicona mencionado anteriormente. Se entiende por aglutinante de silicona un aglutinante (o una composición que actúa como aglutinante, es decir, utilizada para revestir el polvo de pigmento y permitir la aglomeración en masa de las partículas después del secado o curado para formar la capa de tinta sólida) principalmente (es decir, en un proporción de al menos el 50 %, o incluso el 100 % en peso del contenido de sólidos) formada(s) por silicona(s) (o polisiloxanos) (resina(s) de (polímero, monómero, oligómero)) cuando corresponda en un disolvente (que forma parte del aglutinante de silicona y/o formando parte de la tinta). Como disolvente (del aglutinante y/o en la tinta), se puede utilizar, por ejemplo, un disolvente a base de alcohol tal como etanol, metanol o glicerol, metiletilcetona, acetato de etilo, dimetilformamida, metoxipropanol o etoxipropanol, o incluso agua, etc., etanol, particularmente, que permite un secado rápido (y siendo utilizado cuando corresponda con un codisolvente tal como glicerol o dimetilformamida o metoxipropanol), el contenido de disolvente en la tinta durante la deposición generalmente está del orden del 50 % al 80 % en peso de la composición, el disolvente después se elimina para obtener la capa final (esta eliminación tiene lugar predominantemente durante el secado de la tinta según la invención). La tinta puede comprender, cuando corresponda, aglutinante(s) o resina(s) distinta(s) del (de los) aglutinante(s) de silicona (o resina(s)) (por ejemplo, a base de resinas de poliéster o epoxi), pero preferiblemente comprende predominantemente, incluso como único aglutinante o resina(s), uno o más aglutinantes o resina(s) de silicona con un contenido de, por ejemplo, del 50 % al 95 % en peso de la tinta (en la capa de tinta final).

Cuando corresponda, la tinta también puede incluir otros tipos de componentes, particularmente uno o más aditivos (tales como plastificante(s), agente(s) humectante(s), estabilizador(es), dispersante(s), surfactante(s), pH o ajustador(es) de viscosidad, agentes que retardan la evaporación, conductores, biocida(s), antiespumante(s), antioxidante(s), etc.), o uno o más agentes de relleno minerales (distintos de los pigmentos y que no se funden, particularmente, durante la cocción, a diferencia de las fritas, estas cargas que tienen, por ejemplo, una función de refuerzo o una función de limitación de la aparición de grietas en la capa, por ejemplo, formadas por carbonatos de calcio y/o magnesio, sulfato de bario, sílice o silicatos, etc.) con contenidos que preferiblemente no superan el 20 % en peso (en la capa de tinta final), los componentes en forma sólida preferiblemente también están en forma de nanopartículas.

Las tintas utilizadas son, particular y ventajosamente, tintas de referencia de inyección de tinta de NanoColours vendidas por la empresa MuchColours.

Preferiblemente, la viscosidad durante la deposición de las tintas utilizadas está entre 1 y 100 mPa.s, particularmente de 1 a 50 mPa.s. También de forma ventajosa, la tensión superficial de la tinta está entre 20 y 50 mN/m.

La tinta seleccionada según la invención resiste térmicamente las temperaturas a las que están sometidas las zonas en cuestión de los artículos según la invención y también es resistente a la luz.

Como se ha indicado anteriormente, la deposición de la tinta para formar el primer tipo de capa se lleva a cabo ventajosamente mediante impresión por inyección de tinta. La técnica de impresión por inyección de tinta permite (ventajosamente bajo el control de un ordenador) una deposición directa y sin contacto, con solo la cantidad de tinta necesaria sobre el sustrato según la invención. En esta técnica, la tinta líquida impulsada a través de uno o más orificios capilares se separa en gotículas, cada microgota, cuando corresponda, proyectándose y/o desviándose,

eléctrica o magnéticamente, durante su proyección hacia el soporte de impresión. Por lo tanto, la imagen impresa se forma a partir de un gran número de pequeños puntos yuxtapuestos de tintas. La impresión se puede llevar a cabo de forma continua o en forma de inyección bajo demanda y permite una deposición y un secado rápido y efectivo, el espesor de la capa de tinta final, formada por las gotas, preferiblemente está entre 0,1 μm y 10 μm en la presente invención, particularmente entre 1 y 5 μm .

Por extensión, se entiende por capa de tinta que la capa puede estar formada por una o más tintas (cada una de las cuales cumple ventajosamente la definición de tinta según la invención, es decir, a base de pigmentos a nanoescala y aglutinante de silicona), mezcladas y/o superpuestas, cuando corresponda, simultáneamente (deposiciones simultáneas durante una y la misma pasada de impresión por inyección de tinta) y/o consecutivamente (varias pasadas de impresión). Particularmente, se pueden superponer varias tintas de colores primarios para formar la capa ventajosamente impresa (o aplicada) mediante impresión por inyección de tinta (u obtenida mediante impresión por inyección de tinta).

El ajuste de los colores mediante superposición o mezcla de tintas para obtener la capa de tinta, particularmente mediante impresión por inyección de tinta, es particularmente simple y preciso. Por ejemplo, el color se define mediante una relación entre diversos colores, que incluye generalmente colores elementales o primarios (tales como cian, magenta y amarillo), particularmente mediante una relación entre los cian, magenta, amarillo y negro, y se obtiene de forma ventajosa superponiendo deposiciones (de las tintas) de cada uno de los colores en las relaciones (o proporciones) adoptadas. Por lo tanto, no es necesario preparar previamente una solución con las relaciones correctas; las relaciones, por ejemplo, simplemente se introducen en el software de gestión de la impresora en el momento de la impresión. Por lo tanto, se pueden ajustar muy fácilmente en función de los lotes de sustratos utilizados y de las decoraciones deseadas. La aplicación de inyección de tinta también permite evitar los problemas observados de falta de homogeneidad en el espesor, por ejemplo, con la serigrafía, y obtener una buena uniformidad del color resultante.

La capa de tinta depositada según la invención generalmente no es opaca (transparente o translúcida) y tiene, particularmente, una transmisión de luz de al menos el 12 % y que puede variar particularmente hasta el 85 %. Esta transmisión de luz se mide según la norma ISO 9050:2003 utilizando el iluminante D65 para la capa depositada sobre una placa vitrocerámica transparente de 4 mm de espesor con una transmisión de luz T_L mayor que el 80 % que tiene la siguiente composición (en peso): SiO_2 : 67,4 %, Al_2O_3 : 20 %, As_2O_3 : menor que el 1 %, BaO menor que el 1 %, TiO_2 : 2,6 %, ZnO : 1,6 %, ZrO_2 : 1,7 %, MgO : 1,25 %, Na_2O : menor que 0,5 %, K_2O : menor que 0,5 %, LiO_2 : 3,45 % y Fe_2O_3 : menor que 0,1 %, midiéndose la transmisión de luz con la ayuda de un espectrofotómetro vendido por la empresa Perkin Elmer con la referencia Lambda 900.

La adhesión de la capa de tinta depositada es buena, sin siquiera requerir cocción y sin requerir un tratamiento previo del soporte y/o el uso de un promotor de adhesión, una capa de unión o una base.

Para solidificarse, la tinta depositada según la invención puede secarse a temperatura ambiente (particularmente dejando que el sustrato revestido con la tinta se seque al aire libre); sin embargo, las altas velocidades de impresión y la naturaleza del soporte frecuentemente imponen un secado forzado, particularmente mediante tratamiento térmico (por ejemplo, entre 100 °C y 200 °C). Ventajosamente, la tinta depositada según la invención no requiere una cocción a alta temperatura antes del revestimiento con el segundo tipo de capa.

Según la invención, la capa de tinta, después de la deposición y el secado opcional, se reviste con al menos una capa de pintura a base de silicona, esta capa de pintura se deposita ventajosamente mediante serigrafía.

El término pintura permite particularmente hacer una distinción con respecto al término tinta utilizado para la primera capa, particularmente en términos de composición (la pintura, particularmente, comprende generalmente agentes de relleno inorgánicos, a diferencia de la tinta donde tales agentes de relleno están menos presentes o están ausentes, y la tinta utilizada según la invención incluye pigmentos a nanoescala, etc.), viscosidad (la pintura tiene una viscosidad mayor que la de la tinta) y modo de deposición (la pintura se deposita particularmente en forma de una tinte mate, particularmente mediante serigrafía, pulverización, revestimiento con rodillo o revestimiento con cortina a diferencia de la tinta depositada mediante impresión por inyección de tinta según la invención, los espesores depositados adicionalmente son diferentes).

Preferiblemente, como se indicó anteriormente, aunque la primera capa preferiblemente no es opaca (transparente o translúcida), la segunda capa es, por otro lado, preferiblemente opacificante, particularmente, reduce la transmisión de luz de la capa anterior. La capa de pintura depositada según la invención tiene, particularmente, una transmisión de luz menor que el 15 %. Esta transmisión de luz se mide según la norma ISO 9050:2003 utilizando el iluminante D65 para la capa depositada sobre una placa vitrocerámica transparente de 4 mm de espesor con una transmisión de luz T_L mayor que el 80 % que tiene la siguiente composición (en peso): SiO_2 : 67,4 %, Al_2O_3 : 20 %, As_2O_3 : menor que el 1 %, BaO : menor que el 1 %, TiO_2 : 2,6 %, ZnO : 1,6 %, ZrO_2 : 1,7 %, MgO : 1,25 %, Na_2O : menor que 0,5 %, K_2O : menor que 0,5 %, LiO_2 : 3,45 % y Fe_2O_3 : menor que 0,1 %, midiéndose la transmisión de luz con la ayuda de un espectrofotómetro vendido por la empresa Perkin Elmer con la referencia Lambda 900.

La capa de pintura (o cada capa de pintura si se depositan varias capas, sin embargo, se prefiere la deposición de una única capa), combinada con la capa de tinta según la invención, se elige ventajosamente para soportar altas temperaturas y tener una estabilidad en cuanto a su color y su cohesión con la placa, y para no afectar negativamente las propiedades mecánicas de la placa. Tiene ventajosamente una temperatura de descomposición mayor que 350 °C, particularmente entre 350 °C y 700 °C, y se basa, en proporciones de al menos el 15 % en peso con respecto al contenido de sólidos de la pintura, en resina(s) de silicona, modificadas cuando corresponda mediante la incorporación de al menos un radical, tal como un radical alquilo, fenilo, etc., y/o mediante la incorporación de otra resina, tal como una resina alquídica. La resina o resinas de silicona de la pintura son, particularmente, resinas de polisiloxano o silsesquioxano, por ejemplo, que tienen grupos fenilo y, cuando corresponda son reticulables, y que generalmente tienen un peso molecular promedio ponderado (Mw) de entre 2000 y 300 000 dalton y, por ejemplo, se eligen entre polidimetilsiloxanos, polidifenilsiloxanos, polímeros de fenilmetilsiloxano, copolímeros de dimetilsiloxanos-difenilsiloxano, etc., tales como las siguientes resinas: Dow Corning® 804, 805, 806, 808, 840, 249, 409 HS y 418 SH, las resinas Rhodorsil® 6405 y 6406 de Rhodia, Triplus® de General Electric Silicone, y SILRES® 604 de Wacker Chemie GmbH usadas solas o como una mezcla, etc.

La pintura también puede comprender pigmentos o colorantes, preferiblemente pigmentos inorgánicos, particularmente a base de óxidos metálicos tales como óxidos de cromo, óxidos de cobre, óxidos de hierro, óxidos de cobalto, óxidos de níquel, óxidos de manganeso, óxidos de cerio, óxidos de titanio, etc., o a base de cromatos de cobre o cobalto, etc., en contenidos que no superen el 60 % en peso con respecto al contenido de sólidos (o en la capa final). Como pigmentos, también se pueden utilizar partículas de uno o más metales tales como aluminio, cobre, hierro, etc., o aleaciones a base de al menos uno de estos metales, o plaquetas de mica revestidas (por ejemplo, revestidas con TiO₂ o SiO₂). Preferiblemente, la pintura comprende pigmentos blancos (por ejemplo, de TiO₂), u opcionalmente pigmentos negros (por ejemplo, formados por una mezcla de óxidos de hierro, cromo, cobalto y níquel (espinelas Co-Cr-Fe-Ni, como se comercializan particularmente por la Ferro con la referencia 240137), o los formados por una mezcla de óxidos de cromo y cobre (espinelas Cr-Cu), o a base de MnO₂, Fe₂O₃ y/o CoO, o también pigmentos a base de grafito o negro de carbón, etc.).

La pintura, en su forma lista para depositarse, también comprende generalmente un medio que permite el ajuste a la viscosidad deseada para la aplicación al sustrato y permite, cuando corresponda, la unión con el sustrato. Este medio, que generalmente se consume a más tardar durante la cocción de la pintura, puede comprender particularmente disolventes, diluyentes, aceites, fracciones de petróleo, sustancias formadoras de película, etc. La proporción del medio en la composición lista para depositar está preferiblemente entre el 20 % y el 60 % en peso de dicha composición.

La pintura también comprende, en la mayoría de los casos, uno o más agentes de relleno minerales (distintos de los pigmentos y que no se funden, particularmente durante la cocción, a diferencia de las fritas, y que tienen, por ejemplo, una función de refuerzo o que también participan en la resistencia térmica del conjunto, por ejemplo, agentes de relleno formados por carbonatos de calcio, caolín, etc.), con un contenido generalmente de al menos el 5 % en peso y que preferiblemente no supera el 40 % en peso (en relación con el contenido de sólidos o en la capa final) para garantizar la cohesión de los mismos o su fortalecimiento mecánico.

La composición antes de la deposición está generalmente en forma de una mezcla estable de líquido y sólido de consistencia pastosa y que tiene una viscosidad adecuada para el proceso de deposición (particularmente, mediante serigrafía), la viscosidad durante la deposición de la pintura preferiblemente está entre 100 y 10 000 mPa.s.

El espesor de la capa final (después de la cocción) de pintura (o de cada capa de pintura cuando corresponda) puede estar particularmente entre 1 y 50 micras, por ejemplo, entre 10 y 30 µm, es posible la aplicación de la pintura que se llevará a cabo mediante cualquier técnica adecuada y rápida que permita, particularmente, formar tintes mate, tales como deposición con brocha, deposición con cámara de cuchilla, pulverización, deposición electrostática, revestimiento por inmersión, revestimiento en cortina, serigrafía, deposición por pulverización, etc., preferiblemente la aplicación toma lugar mediante serigrafía, particular y ventajosamente sobre una gran superficie de la cara donde se encuentra la primera capa (la capa de pintura general y preferiblemente cubre al menos el 90 %, o incluso la totalidad, de la cara inferior, haciendo posible que algunas zonas, por ejemplo, las zonas de visualización, cuando corresponda se queden sin revestir por la capa de pintura, o incluso llevar otro revestimiento localizado, en forma, por ejemplo, de una capa organometálica semitransparente), esta aplicación va seguida, cuando corresponda, de un secado, después el sustrato revestido con la capa de tinta y con la pintura generalmente se somete a tratamiento térmico a una temperatura, por ejemplo, entre 80 °C y 500 °C después de la deposición de la pintura para realizar la cocción/reticulación de la pintura y la eliminación, cuando corresponda, de los residuos de posibles disolventes.

El artículo revestido tiene una buena resistencia térmica compatible con el uso de diversos tipos de calentamiento, no presenta ningún problema de mantenimiento, rayado o abrasión, tiene una buena resistencia a los choques térmicos y al envejecimiento y también una resistencia mecánica suficiente. Desde el punto de vista del proceso, las composiciones depositadas son compatibles con las líneas de producción existentes.

Como ya se ha mencionado, la presente invención se refiere también al procedimiento de fabricación de artículos según la invención, tal como se ha definido anteriormente, los revestimientos que se depositan sucesivamente sobre

el sustrato o soporte vitrocerámico (particularmente, el sustrato o soporte vitrocerámico obtenido previamente mediante ceramización, o sustrato o soporte fabricado de otro material de vidrio que tiene un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20°C y 300°C) realizando ventajosamente un secado simple (al aire libre o acelerado mediante tratamiento térmico, particularmente) entre las dos deposiciones, después el sustrato revestido con los dos tipos de revestimientos generalmente se cuece.

Como recordatorio, la fabricación de placas de vitrocerámica se lleva a cabo generalmente del siguiente modo: el vidrio, que tiene una composición elegida para formar la vitrocerámica, se funde en un horno de fundición, el vidrio fundido se lamina entonces en una cinta o lámina estándar haciendo que el vidrio fundido pase entre rodillos de laminación, y la cinta de vidrio se corta a las dimensiones deseadas. A continuación, las placas cortadas se ceramizan de forma conocida, consistiendo la ceramización en cocer las placas con el perfil térmico elegido para convertir el vidrio en el material policristalino denominado “vitrocerámica”, cuyo coeficiente de expansión es cero o casi nulo y que es resistente a un choque térmico que puede alcanzar hasta 700°C . La ceramización comprende generalmente una etapa de elevación progresiva de la temperatura hasta el rango de nucleación, generalmente situado cerca del rango de conversión del vidrio, una etapa de paso a través del rango de nucleación durante varios minutos, un aumento progresivo adicional de la temperatura hasta la ceramización, manteniéndose la temperatura de mantenimiento de ceramización durante varios minutos, seguido de un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

En el caso de un material de vidrio distinto de vitrocerámica, la placa puede fabricarse, por ejemplo, mediante un proceso de flotado o un proceso de laminación y, por ejemplo, mediante templado térmico o químico para obtener el material de vidrio que tiene un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20°C y 300°C .

Cuando corresponda, el procedimiento incluye también una operación de corte (generalmente antes de la ceramización para la vitrocerámica), por ejemplo, utilizando un chorro de agua, ranurado mecánico usando una rueda de ranurado, etc., seguido de una operación de conformado (amolado, biselado, etc.).

La cocción del sustrato equipado con los dos tipos de revestimientos se lleva a cabo por separado de la operación de ceramización del sustrato (se denomina entonces un proceso con recocción o cocción posterior). Esta cocción se puede llevar a cabo particularmente a una temperatura apropiada para la cocción de la pintura, este rango de temperatura se sitúa particularmente entre 80°C y 500°C para la presente invención.

Como se indicó anteriormente, después de la deposición de cada tipo de capa, el artículo revestido generalmente se seca (por ejemplo, mediante calentamiento por infrarrojos o en un horno), particularmente entre 100°C y 200°C , ya sea secando la capa de tinta o secando la capa de pintura, para evaporar al menos parcialmente el disolvente o medio presente cuando corresponda, para fijar el revestimiento y permitir la manipulación del artículo, dando como resultado un revestimiento al menos parcialmente seco.

El espesor de todas las capas depositadas/del revestimiento final obtenido (después de la cocción) está generalmente entre 2 y $50 \mu\text{m}$, particularmente entre 5 y $40 \mu\text{m}$, o incluso entre 10 y $30 \mu\text{m}$. Preferiblemente, el sustrato revestido tiene una transmisión de luz T_L (medida según la norma ISO 9050:2003 utilizando el iluminante D65, la medición con un espesor determinado se convierte después, cuando corresponda, en el espesor de referencia de 4 mm según la norma ISO 9050:2003, esta transmisión total, integrada en el rango visible, teniendo en cuenta la transmisión directa y la posible transmisión difusa) menor que el 15 % en toda la superficie revestida (ciertas zonas, tales como las pantallas, posiblemente no estén revestidas con el revestimiento según la invención, por ejemplo, para retener una cierta transparencia, o posiblemente solo estén provistas de una de las capas descritas, tal como la capa de pintura, o incluso estar provistas con otro revestimiento).

En su caso, el sustrato puede comprender uno o más revestimientos adicionales, particularmente revestimiento localizados (por ejemplo, un esmalte en la cara superior para formar logotipos o diseños simples). El artículo según la invención también puede comprender, además del sustrato provisto de los revestimiento anteriores, elementos adicionales, por ejemplo, el sustrato puede proporcionarse con (o combinarse con) elemento(s) funcional(es) o decorativo(s) adicional(es) (marco, conector(es), cable(s), elemento(s) de control, pantalla(s), por ejemplo, pantallas de diodos emisores de luz de “7 segmentos” o pantallas de cristal líquido, paneles de control electrónico sensibles al tacto con pantallas digitales, etc.), particularmente cuando el sustrato es una placa destinada a usarse como una placa de cocina. El sustrato o artículo también puede montarse en un electrodoméstico, dentro del cual se colocan uno o más elementos calefactores, sin que sea necesario insertar un elemento intermedio que tenga como objetivo enmascarar el interior del aparato de la vista del usuario. Por lo tanto, la invención se refiere a todos los electrodomésticos (o dispositivos) para cocinar y/o para mantener altas temperaturas que incluyen al menos un sustrato revestido según la invención (por ejemplo, en forma de una placa o puerta), por ejemplo, cocinas, superficies de cocina integradas, hornos, etc. La invención también cubre tanto los electrodomésticos de cocina que tienen una única placa como los electrodomésticos que tienen varias placas, cada una de estas placas tiene, cuando corresponda, un único calentador o múltiples calentadores. Se entiende que el término “calentador” significa una ubicación de cocción. La invención también se refiere a aparatos de cocción híbridos, cuya(s) placa(s) de cocción tiene(n) varios tipos de calentador. Además, la invención no se limita a la fabricación de placas de cocina para cocinas o superficies de cocina. Los artículos según la invención pueden ser también, como se ha indicado anteriormente, otros artículos

(insertos para chimeneas, pantallas contra incendios, etc.) que deben ser particularmente muy resistentes a las variaciones de temperatura.

5 Los ejemplos que siguen ilustran los resultados obtenidos con los artículos vitrocerámicos según la presente invención en comparación con los ejemplos de referencia.

Ejemplo comparativo 1

10 Se utiliza una placa de vidrio madre lisa/transparente lisa de 4 mm de espesor que tiene una transmisión de luz T_L de más del 80 %, utilizando un vidrio que tiene una composición según la solicitud FR2657079. Este vidrio se funde a aproximadamente 1600-1750 °C, en una cantidad de tal modo que puede enrollar una cinta de vidrio, de la que se cortan placas de vidrio, que tienen dimensiones finales de 50 cm x 60 cm x 0,4 cm.

15 La decoración seleccionada, de tipo fotográfico, con un espesor del orden de varios μm (proporcionando un espesor de 3 μm después del secado), se imprime mediante inyección de tinta en la cara inferior de la vitrocerámica utilizando una impresora Fujifilm Dimatix Materials Printer DMP-2800 de la empresa Fujifilm y utilizando una tinta cerámica a base de fritada de vidrio que contiene bismuto vendida por la empresa Dip Tech con la referencia tinta cerámica blanca.

20 Después, la capa de tinta se cuece durante el proceso de ceramización (según un ciclo como el descrito en la solicitud de patente FR2657079) de la placa.

25 Se observa un debilitamiento de la placa, siendo la resistencia a la flexión (o factor de escala) medida cuando la cara revestida se coloca en una extensión menor que 70 MPa (la resistencia a la flexión medida para el sustrato no revestido es mayor que 150 MPa). La resistencia a la flexión (o factor de escala) se mide usando una prueba de flexión de anillo sobre trípode en una muestra que tiene dimensiones del orden de 7 cm x 7 cm x 0,4 cm. La muestra reposa sobre 3 bolas que tienen un diámetro de 9,5 mm colocadas en la parte superior de un triángulo equilátero inscrito en un círculo de 40 mm de diámetro. Se aplica una fuerza en el centro de la muestra con un anillo de 10 mm de diámetro con una velocidad del orden de 5 mm/min. Los resultados se interpretan con la ayuda del modelo de Weibull descrito en el artículo "A statistical distribution of strength of materials, Royal Swedish Institute For Engineering Research, W. Weibull, Stockholm 1939, 1-45". Los datos obtenidos, que son indicadores de la resistencia media a la flexión, se denominan factor de escala.

35 Se utiliza, para cada uno de los siguientes ejemplos, una placa vitrocerámica lisa/transparente lisa vendida con la referencia Keralite por la empresa Eurokéra, que tiene un espesor de 4 mm y que tiene una transmisión de luz T_L de más del 80 % (y que generalmente se obtiene por ceramización a partir de un vidrio que tiene una composición según la solicitud FR2657079 o según la solicitud WO2013171288) y se imprime el mismo tipo de decoración de fotografía como en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo comparativo 2:

40 La decoración seleccionada, que tiene un espesor del orden de 2 μm (espesor después del secado), se imprime mediante inyección de tinta en la cara inferior de la vitrocerámica con una impresora Anapurna de la empresa Agfa-Gevaert (es posible que el uso de una impresora distinta a la utilizada en el ejemplo anterior tenga un efecto en la definición de la imagen, pero no influye en las propiedades de la capa obtenida) y utilizando una tinta acrílica curable UV vendida por la empresa Agfa con la referencia Anapurna M.

45 A continuación, se produce un tinte mate de pintura mediante serigrafía (utilizando telas de malla de poliéster o poliamida habituales) en toda la cara inferior de la placa (y en la primera capa de tinta depositada) que tiene un espesor del orden de 20 μm (proporcionando un espesor del orden de 10 μm después del secado) con la ayuda de una pintura blanca formada por un 29 % en peso de aglutinante epoxi vendido por la empresa Biesterfeld Helevtia con la referencia Epilink DP 660, un 8,5 % en peso de pigmentos vendidos por la empresa Kronos con la referencia Kronos 2310, un 18 % de sulfato de bario, un 12 % de talco, un 4 % de agentes de relleno vendidos por la empresa Deuteron con la referencia Deuteron MK, un 1 % de agente humectante vendido por la empresa Air Products con la referencia Surfynol 420, un 2 % de antiespumante vendido por la empresa Evonik con la referencia Foamex 815N, y el resto formado de agua desmineralizada, esta base se mezcló adicionalmente con un aglutinante de amina vendido por la empresa Air Products con la referencia Epipes ER8 en una proporción de 10 partes de base por 3 partes de aglutinante de amina para formar la pintura.

50 Después, la placa revestida se cuece a aproximadamente 450 °C durante 1 hora.

60 Tras la cocción, se observa una delaminación de la capa de tinta y también un oscurecimiento de los colores.

65 Las mismas observaciones también se hacen cuando la vitrocerámica se reviste previamente (antes de la deposición de la capa de tinta) frotándola con una capa de imprimación a base de aminosilano vendida con la referencia Hydropep 100 por la empresa Sika France.

Ejemplo comparativo 3:

La decoración seleccionada, con un espesor del orden de 2 μm (espesor después del secado), se imprime mediante inyección de tinta en la cara inferior de la vitrocerámica con una impresora Practika de la empresa MuchColours y utilizando una tinta con pigmentos a nanoescala y aglutinante de silicona que no contiene fritas de vidrio vendida por la empresa MuchColours con la referencia inyección de tinta de Nanocolours.

La placa revestida con la única capa de tinta se seca después al aire libre durante 24 horas.

Se observa un desmoronamiento de la capa de tinta después de envejecer en un horno a 200 °C durante 500 horas. Además, el sustrato revestido tiene una transmisión de luz T_L mayor que el 50 % en ciertas zonas, el revestimiento no es suficiente para enmascarar los elementos calefactores opcionales colocados debajo de la placa.

Ejemplo según la invención:

La decoración seleccionada, con un espesor del orden de 2 μm (espesor del secado), se imprime mediante inyección de tinta en la cara inferior de la vitrocerámica con una impresora Practika de la empresa MuchColours y utilizando la tinta con pigmentos a nanoescala y aglutinante de silicona sin frita de vidrio vendida por la empresa MuchColours con la referencia inyección de tinta de color negro de Nanocolours, el aglutinante de silicona está formado de poli(metilfenilsiloxano) y los pigmentos son pigmentos negros carbón, la tinta que comprende además etanol (disolvente).

La placa revestida con la única capa de tinta se seca después al aire libre durante 24 horas.

A continuación, se produce un tinte mate de pintura mediante serigrafía (utilizando telas de malla de poliéster o poliamida habituales) en toda la cara inferior de la placa (y en la primera capa de tinta depositada), que tiene un espesor del orden de 20 μm (proporcionando un espesor de 10 μm después de la cocción) con la ayuda de una pintura blanca a base de silicona formada por un polvo de resina de polimetilsilsesquioxano (37,5 g) vendida por la empresa Wacker con la referencia Belsil PMS - MK, y se disuelve, en una proporción del 50 % en peso, en terpineol (disolvente) para obtener una base de silicona; pigmentos blancos vendidos por la empresa Kemira con la referencia Kemira 300 (10 g), un aceite de silicona vendido por la empresa Sigma Aldrich con la referencia aceite de silicona (1,5 g) y también se añade butanol (codisolvente, 4,5 g) a esta base de silicona.

Después, la placa revestida se cuece a aproximadamente 450 °C durante 1 hora. El espesor del revestimiento final después de la cocción es del orden de 12 μm .

Tras la cocción, parece que los diseños han conservado su color original, que el sustrato no se ha debilitado mecánicamente (la resistencia a la flexión medida es del orden de la del sustrato no revestido, es decir, mayor que 150 MPa, cuando la cara revestida se coloca en extensión), que no se ha producido ninguna delaminación, el sustrato revestido tiene además una transmisión de luz T_L menor que el 15 % en toda su superficie haciendo posible, particularmente, enmascarar los elementos calefactores opcionales colocados debajo de la placa.

También se lleva a cabo una prueba de envejecimiento en un horno a 200 °C durante 500 horas. Al final de esta prueba, tampoco se observa ninguna decoloración o delaminación visible.

Además, las pruebas térmicas se llevan a cabo colocando un calentador resistivo en la cara superior para simular una olla vacía. La resistencia se lleva primero a 360 °C durante 90 minutos y después a 560 °C durante 10 minutos. Una vez más, al final de esta prueba, no se observa ninguna decoloración visible, ni tampoco deformación ni efecto óptico.

Las mismas observaciones también se hacen cuando la pintura se sustituye por una pintura negra a base de silicona formada por un polvo de resina de polimetilsilsesquioxano (37,5 g) vendido por la empresa Wacker con la referencia Belsil PMS - MK, y se disuelve en una proporción del 50 % en peso en terpineol (disolvente) para obtener una base de silicona; pigmentos negros (a base de en plaquetas de mica revestidas) vendidos por la empresa Ciba con la referencia Xymara Satin Black Pearl (15 g), un aceite de silicona vendido por la empresa Sigma Aldrich con la referencia aceite de silicona (1,5 g) y butanol (codisolvente, 4,5 g) también se añaden a esta base de silicona.

Debe tenerse en cuenta que el uso de una u otra capa anterior (de tinta o pintura) por sí sola no permite obtener tales propiedades ya que el uso de la tinta por sí sola particularmente plantea problemas de delaminación y de opacidad insuficiente y el uso de la pintura por sí sola no permite particularmente obtener las decoraciones deseadas.

Particularmente, los artículos según la invención pueden usarse ventajosamente para producir un nuevo rango de estufas para placas de cocina o superficies de cocción, pero también pueden usarse ventajosamente para producir elementos de una pared o paredes (por ejemplo, puertas) de hornos o para producir insertos para chimeneas o pantallas contra incendios, etc.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de vidrio, particularmente de vitrocerámica, destinado particularmente a utilizarse con al menos un elemento calefactor, estando dicho artículo está formado por al menos un sustrato, tal como una placa, fabricada de material de vidrio, particularmente fabricada de vitrocerámica, estando dicho sustrato al menos parcialmente revestido con al menos una capa de tinta, ventajosamente depositada mediante impresión por inyección de tinta, estando esta tinta formada por pigmentos a nanoescala y por al menos un aglutinante de polisiloxano, estando dicha capa de tinta revestida con al menos una capa de pintura a base de silicona, estando esta capa de pintura depositada ventajosamente en forma de tinte mate, particularmente mediante serigrafía.
2. El artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque la tinta está libre de frita de vidrio.
3. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el sustrato revestido tiene una transmisión de luz T_L menor que el 15 % en su superficie revestida.
4. El artículo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el revestimiento formado de las dos capas se encuentra en la cara inferior o interior del sustrato.
5. El artículo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el sustrato está formado de un material de vidrio que tiene un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C, siendo dicho material preferiblemente una vitrocerámica, que tiene un CTE ventajosamente menor que $30 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, o siendo, por ejemplo, otro material de vidrio que tiene un CTE menor que $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C y 300 °C, tal como un vidrio reforzado, particularmente vidrio templado química o térmicamente.
6. El artículo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el sustrato está formado de una vitrocerámica transparente, particularmente que tiene una transmisión de luz T_L mayor que el 10 %, preferiblemente mayor que el 70 %, particularmente mayor que el 80 %.
7. El artículo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la capa de tinta no es opaca, particularmente tiene una transmisión de luz T_L de al menos el 12 %, y la capa de pintura es opacificante, particularmente tiene una transmisión de luz T_L menor que el 15 %.
8. El artículo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el (los) aglutinante(s) de polisiloxano representa(n) del 50 % al 95 % en peso de la tinta.
9. El artículo según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la pintura tiene una temperatura de descomposición superior a 350 °C y se basa, en proporciones de al menos el 15 % en peso, en una(s) resina(s) de silicona.
10. El artículo según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la tinta comprende, como pigmentos, pigmentos negros, tales como pigmentos negros de carbón.
11. El artículo, tal como un dispositivo para cocinar y/o mantener altas temperaturas, según una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además uno o más elementos calefactores.
12. Un proceso para fabricar un artículo de vidrio, particularmente de vitrocerámica, formado de al menos un sustrato de vidrio, particularmente vitrocerámica, particularmente según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde se aplica al menos una capa de tinta formada por pigmentos a nanoescala y de al menos un aglutinante de polisiloxano, ventajosamente mediante impresión por inyección de tinta, sobre al menos una porción de dicho sustrato, y en donde se aplica al menos una capa de pintura a base de silicona sobre dicha capa de tinta, particularmente en forma de un tinte mate, particularmente mediante serigrafía.
13. El proceso según la reivindicación 12, caracterizado porque la capa de pintura cubre al menos el 90 % de la cara inferior.