

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 712**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/30** (2006.01)

**C09D 183/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2019 PCT/EP2019/083921**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20126534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2019 E 19813030 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2023 EP 3898542**

54 Título: **Artículo de vitrocerámica**

30 Prioridad:

**20.12.2018 FR 1873560**

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

**13.05.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VIANDIER, ROMAIN;  
LUAIS, ERWANN y  
VILATO, PABLO**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

**ES 2 968 712 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 vitrocerámica

- 5 La presente invención se refiere al campo de las vitrocerámicas. Más específicamente, se refiere a un artículo (o producto) de vitrocerámica destinado en particular a cubrir o recibir elementos calefactores (tal como una placa de cocción, una puerta de horno, un inserto de chimenea, un salvachispas, y similares) y/o destinado a actuar como superficie de un mueble (en su caso, en combinación con elementos calefactores en el caso, por ejemplo, de una isla central para una cocina o un comedor). El término "artículo de vitrocerámica", se entiende que significa un artículo
- 10 basado en un sustrato hecho de material vitrocerámico (tal como una placa de vitrocerámica), siendo posible que dicho sustrato, en su caso, esté provisto de accesorios o elementos (decorativos o funcionales) adicionales necesarios para su uso final, pudiendo el artículo referirse tanto al sustrato en sí, como el provisto de accesorios adicionales (por ejemplo, una placa de cocción provista de su panel de control, con sus elementos calefactores, y similares).
- 15 Existen varios productos de vitrocerámica comúnmente utilizados, en particular placas de cocción de vitrocerámica, que tienen mucho éxito entre los proveedores de electrodomésticos, los fabricantes de electrodomésticos eléctricos, y los usuarios. Este éxito se entiende en particular por el aspecto atractivo de dichas placas y por su facilidad de limpieza.
- 20 Una vitrocerámica comienza en forma de vidrio, denominado vidrio precursor (o vidrio matriz o vidrio en bruto), cuya composición química específica hace posible, a través de tratamientos térmicos adecuados, denominados tratamientos de ceramización, producir la cristalización controlada. Esta estructura parcialmente cristalina específica confiere propiedades únicas en la vitrocerámica.
- 25 Existen actualmente diferentes tipos de placas vitrocerámicas, siendo cada variante el resultado de los principales estudios y de multitud de pruebas, dado que es muy problemático modificar estas placas y/o el procedimiento mediante el cual se producen, sin que haya riesgo de tener un efecto desfavorable respecto a las propiedades deseadas: en particular, a fin de poder utilizarse como placa de cocción, una placa vitrocerámica tiene que presentar generalmente una transmisión en las longitudes de onda de la región visible, que sea tanto suficientemente baja como para ocultar al menos una parte de los elementos calefactores subyacentes cuando se encuentren apagados, como suficientemente alta para que, en función de
- 30 la situación (calentamiento radiante, calentamiento por inducción, y similares), el usuario pueda detectar visualmente los elementos calefactores en el estado operativo con fines de seguridad; también debe presentar una alta transmisión en las longitudes de onda de la región infrarroja en el caso particularmente de placas que tienen elementos de calentamiento radiantes. Las placas de vitrocerámica también tienen que presentar una resistencia mecánica suficiente según se precise en su campo de uso. En particular, a fin de utilizarse como placa de cocción en el campo de los electrodomésticos eléctricos o como superficie de un mueble, una placa de vitrocerámica debe tener buena resistencia (como se define, por ejemplo, según la norma EN 60335-2-6) a la presión, a los impactos (apoyo y caídas de utensilios, y similares), y similares.
- 35 La mayoría de las placas de cocción actuales son de color oscuro, en particular, de color negro, pero también hay placas de apariencia más clara (en particular, de color blanco que tienen, por ejemplo, una opacidad de al menos el 50 %, como se describe en la patente FR 2 766 816), o incluso placas transparentes provistas de recubrimientos opacificantes. El documento WO 2018/167413 describe un artículo de vitrocerámica. El documento US-2005214521 describe composiciones de pintura que comprenden solo una resina polimérica ("Dow Corning 249"). El documento FR-2868065 comprende 2 siliconas diferentes, pero se refiere a coloraciones blancas (ejemplo 1) o rojas (ejemplo 2).
- 45 Los recubrimientos (funcionales y/o decorativos) conocidos para las placas de vitrocerámica incluyen, convencionalmente, esmaltes, basados en frita de vidrio y en pigmentos, y determinadas pinturas resistentes a las altas temperaturas, por ejemplo, basadas en resinas de silicona (principalmente, de tipo alquídico de silicona). En particular, los esmaltes tienen la ventaja de poder depositarse sobre el vidrio precursor (o vidrio matriz o vidrio en bruto) antes de la ceramización, y de poder cocerse durante la ceramización, y también tienen la ventaja de poder soportar altas temperaturas (permitiendo el uso de diversos medios calefactores para la placa); sin embargo, pueden reducir localmente la resistencia mecánica de las placas de vitrocerámica y pueden descascarillarse, en particular para depósitos muy gruesos o depósitos producidos en varias pasadas, determinados colores fuertes son, además, difíciles de lograr (en particular, en una sola pasada), la cocción de los esmaltes produce la apariencia de matices no deseados (por ejemplo, marrones o grises para los esmaltes negros). En particular, es difícil obtener una decoración fuerte de color negro o
- 50 blanco, sin matices interferentes, en la superficie de las vitrocerámicas mediante el uso de esmaltes convencionales.
- 55 La pintura, por su parte, puede aplicarse en varias capas, si es necesario, y puede mostrar diversos colores; sin embargo, debe aplicarse después de la ceramización y, por lo tanto, requiere una cocción adicional, y generalmente queda restringida, en el caso de las placas de cocina, a las placas para quemadores de inducción (que funcionan a menor temperatura). Además, como para los esmaltes, es difícil obtener una decoración fuerte de color negro o blanco. En particular, el color "negro intenso" es muy difícil de lograr. En las formulaciones existentes basadas en resina de silicona, los pigmentos negros no son térmicamente estables, lo que puede provocar un cambio en el color, y requiere, en particular, proporcionar una alta proporción de pigmentos, siendo, además, el aglutinante de silicona en mayor parte absorbido por los pigmentos, creando así, en el extremo, una película de pintura mecánicamente quebradiza
- 60 que puede, según el caso, rajarse o laminarse bajo el efecto de las tensiones termomecánicas. Por lo tanto, las pinturas negras existentes que sean resistentes a las altas temperaturas, generalmente no son suficientemente negras y/o no
- 65

se adhieren suficientemente al sustrato de vitrocerámica y/o no son suficientemente resistentes a ciertas tensiones termomecánicas deseadas en las aplicaciones objetivo en la presente invención. A fin de minimizar estas desventajas o para obtener un color más fuerte, es necesario, en particular, cubrir las pinturas existentes con una capa superior de pintura (en particular, una transparente) y/o una pasta organometálica (en particular, una negra), o con una capa de resina, siendo estas soluciones, sin embargo, más caras y no evitando, según el caso, la formación de grietas.

Existen también recubrimientos basados en capas reflectantes que hacen posible, en particular, obtener, mediante la yuxtaposición con capas de esmalte o pintura, los efectos deseados por motivos estéticos y/o funcionales; sin embargo, estos recubrimientos son generalmente más caros, ya que requieren una instalación específica, su fabricación, realizada fuera de línea después de la ceramización, es más compleja o problemática, y están restringidos, como para las pinturas, a placas para quemadores de inducción (en el caso de las placas de cocción).

El objetivo de la presente invención ha sido proporcionar un artículo de vitrocerámica novedoso (en particular, una placa de vitrocerámica novedosa prevista, por ejemplo, para cubrir o recibir elementos calefactores, tal como una placa de cocción, y/u, opcionalmente, prevista para actuar como superficie de un mueble, en combinación con, en su caso, elementos calefactores) en base a un sustrato hecho de vitrocerámica, en particular uno transparente, que tenga, en al menos una zona, un recubrimiento de color oscuro fuerte, cuyo color persista a pesar de las tensiones termomecánicas impuestas, en su caso, sobre dicho sustrato recubierto, teniendo este recubrimiento una buena resistencia mecánica, resistencia térmica y resistencia a la abrasión, y buena persistencia, siendo económico y fácil de obtener, y adherir suficientemente a la vitrocerámica, al mismo tiempo debilitando lo menos posible dicha vitrocerámica.

Este objetivo se ha logrado por el artículo (o producto) según la invención, siendo este artículo, en particular, una placa de cocción o un elemento mobiliario (mueble o parte de un mueble), comprendiendo dicho artículo (o formándose por) al menos un sustrato, tal como una placa, hecha de vitrocerámica, estando dicho artículo y/o dicho sustrato previstos en particular para utilizarse con (en particular, para cubrir o recibir) al menos una fuente de luz y/o al menos un elemento calefactor, y/o estando previsto para actuar como superficie de un mueble (en combinación, en su caso, con uno o más elementos calefactores y/o con una o más fuentes de luz), estando dicho sustrato recubierto en al menos una zona con una pintura que comprende (o formada de) al menos:

- 1) una resina de silicona que comprende grupos metilo y fenilo,
- 2) una resina de silicona que comprende un grupo o grupos metilo (y desprovista de un grupo o grupos fenilo),
- 3) una o más cargas inorgánicas laminares (o minerales) con un espesor de menos de 2  $\mu\text{m}$  y con dimensiones laterales, para al menos el 80 % en peso de dichas cargas (o D80), de menos de 10  $\mu\text{m}$ , incluido talco y/o uno o más carbonatos,
- 4) uno o más pigmentos negros.

El artículo según la invención comprende, o está formado por, al menos un sustrato de vitrocerámica. Preferiblemente, este sustrato (o el artículo en sí, si está formado solo por el sustrato) es una placa prevista en particular para cubrir o recibir al menos una fuente de luz y/o un elemento calefactor. El sustrato (o respectivamente esta placa) tiene, generalmente, forma geométrica, particularmente rectangular, de hecho, incluso cuadrada, de hecho, incluso circular u ovalada, y similares, y generalmente tiene una cara "superior" o "externa" (cara que es visible u orientada al usuario) en la posición de uso, otra cara "inferior" o interna (generalmente, oculta, por ejemplo, en el marco o cubierta del 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 protuberante y/o al menos una zona rebajada y/o al menos una abertura, y similares. La cara inferior es preferiblemente plana y lisa según la presente invención, pero puede, en su caso, también tener estructuraciones.

El espesor del sustrato de vitrocerámica es especialmente al menos 2 mm, en particular al menos 2,5 mm, y es de forma ventajosa inferior a 15 mm, especialmente es del orden de 3 a 15 mm, en particular de 3 a 6 mm. El sustrato es preferiblemente una placa plana o virtualmente plana (especialmente, con una deflexión inferior al 0,1 % de la diagonal de la placa, y preferiblemente del orden de cero).

El sustrato puede basarse en cualquier vitrocerámica, teniendo este sustrato ventajosamente un coeficiente de expansión térmica (CTE, por sus siglas en inglés) de cero o virtualmente cero, especialmente de menos de (en valor absoluto)  $30 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$  entre 20 y 300 °C, en particular, de menos de  $15 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , de hecho, incluso de menos de  $5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , entre 20 y 300 °C.

Se hace uso preferiblemente de un sustrato transparente o translúcido, en particular basado en cualquier vitrocerámica que tenga intrínsecamente una transmisión de luz  $T_L$  (integrada en el intervalo de longitud de onda visible) superior al 50 %, especialmente de entre el 50 % y el 90 %. Se entiende que el término "intrínsecamente" significa que la placa tiene dicha transmisión en sí misma, sin la presencia de ningún recubrimiento. La transmisión de luz  $T_L$  se mide según la norma NF EN 410 utilizando el iluminante D65, y es la transmisión total (integrada en la región visible, entre las longitudes de onda de 0,38  $\mu\text{m}$  y 0,78  $\mu\text{m}$ ), teniendo en cuenta tanto la transmisión directa como la posible transmisión difusa, realizándose la medición, por ejemplo, utilizando un espectrofotómetro equipado con una esfera de integración, convirtiéndose posteriormente la medición con un espesor dado, en su caso, al espesor de referencia de 4 mm según la norma NF EN 410.

En particular, puede que se haga uso de un sustrato de vitrocerámica transparente que comprenda, generalmente, cristales de estructura  $\beta$ -cuarzo dentro de una fase vítrea residual, y teniendo de forma ventajosa el valor absoluto de su coeficiente de dilatación menor de o igual a  $15 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , de hecho, incluso  $5 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , siendo esta vitrocerámica, por ejemplo, la de las placas comercializadas con la denominación KeraLite, por Eurokera. La vitrocerámica puede tener particularmente una composición tal como se describe en las solicitudes de patente publicadas bajo los siguientes números: WO 2013171288, US-2010167903, WO 2008065166, EP 2 086 895, JP 2010510951, EP 2 086 896, WO 2008065167, US-2010099546, JP 2010510952 y EP 0 437 228, siendo esta vitrocerámica en particular vitrocerámica de aluminosilicato de litio. En su caso, este sustrato/vitrocerámica también puede tener su cuerpo coloreado y/o ser translúcido.

Según la invención, el sustrato se proporciona (o se dota o se recubre) con una pintura (o con un recubrimiento hecho de pintura o con una o más capas de pintura) como se define según la invención (definiéndose la pintura por sus componentes iniciales, siendo su composición la que se aplica al sustrato, antes de, en su caso, secarse y cocerse) sobre (o en) una o más zonas de al menos una cara (en particular, una de las caras principales [superior o inferior] del sustrato, generalmente su cara inferior o interna, en particular en la mayoría (al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 75 %, de hecho, incluso al menos el 90 %), de hecho, incluso toda (la superficie de) dicha cara, a excepción, en su caso, de los dispositivos o zonas de visualización (para los que se prefiere cualquier recubrimiento o un recubrimiento que sea menos opaco, en su caso, que el recubrimiento base [o recubrimiento predominante] de dicha cara, a fin de ocultar la electrónica de dichos dispositivos de visualización cuando se encuentren apagados, pero permitir el paso de su luz cuando se encuentren encendidos). En su caso, la pintura según la invención también se puede usar localmente, en particular, a fin de formar patrones decorativos y/o funcionales (por ejemplo, delimitantes de las zonas calefactoras), en su caso, utilizando un segundo recubrimiento (también formado por una pintura según la invención, por ejemplo, de diferente matiz u opacidad, u opcionalmente formado por otra pintura o capa de diferente naturaleza) para cubrir otras partes del sustrato y/o para formar un contraste.

Dichos usos de pintura, en particular como aglutinante, al menos una o más resinas de silicona (o polisiloxano) seleccionadas de resinas que comprenden grupos metilo y fenilo, conocidas en particular como "resinas de silicona de tipo metilo/fenilo", teniendo estas resinas, como grupos orgánicos o sustituyentes (o funcionalizándose por estos, o por la mezcla, o la adición o la incorporación, o sustituyéndose por, o modificados por, o por la mezcla de) grupos metilo y fenilo (o grupos funcionales o radicales), y al menos una o más resinas de silicona seleccionadas de resinas que comprenden grupos metilo y desprovistas de grupos fenilo, conocidas en particular como "resinas de silicona de tipo metilo", teniendo estas resinas, como grupos orgánicos o sustituyentes, grupos metilo. Las resinas de silicona de tipo metilo/fenilo y de tipo metilo utilizadas según la invención, son especialmente tipos de resinas en las que los sustituyentes orgánicos están esencialmente, o únicamente, compuestos de grupos (o grupos funcionales) metilo y fenilo (para resinas de tipo metilo/fenilo) o grupos (o grupos funcionales) metilo respectivamente (para resinas de tipo metilo), en contraste con otros tipos de resinas de silicona, tales como las resinas de silicona modificadas por resinas orgánicas de resinas de tipo alquido, epoxi o poliéster, designadas en particular como "resinas de tipo epoxi (modificado)" (hibridadas/modificadas/sustituidas por grupos epoxi), o como "de tipo alquídico (modificado)" (hibridadas/modificadas/sustituidas por grupos alquídicos), o "de tipo poliéster (modificado)" (hibridadas/modificadas/sustituidas por grupos poliéster), y similares. Estas resinas seleccionadas según la invención están especialmente desprovistas de (o no funcionalizadas por) uno o más de los siguientes grupos o grupos funcionales: halógeno, epoxi, poliéster, alqueno, vinilo, alilo, alquino, mercapto o tiol o acrílico. Preferiblemente, la pintura según la invención comprende, como resinas de silicona, al menos el 75 % en peso (con respecto al peso total de las resinas de silicona presentes) de la(s) resina(s) de silicona de tipo metilo/fenilo y de tipo metilo (siendo este contenido del 75 % de la mezcla de los dos tipos de resinas), especialmente al menos el 80 %, y ventajosamente el 100 % de la(s) resina(s) de silicona de tipo metilo/fenilo y de tipo metilo. Especialmente, la pintura según la invención está desprovista de resinas de silicona de tipo alquido (modificado) y/o de tipo epoxi (modificado) y/o de tipo poliéster (modificado).

Las resinas de silicona utilizadas se pueden proporcionar en particular en forma de (co)polímero(s) y/u oligómero(s) que sea(n) en particular reticulable(s) o, en su caso, ya reticulado(s). Estas resinas son ventajosamente incoloras, y tienen ventajosamente una temperatura de descomposición superior a  $350^{\circ}\text{C}$ , especialmente de entre  $350^{\circ}\text{C}$  y  $700^{\circ}\text{C}$ , y también un peso molecular promedio (Mw) de especialmente entre 2000 y 300.000 g/mol (o daltons). La(s) resina(s) de silicona que se utilizan preferiblemente en la pintura según la invención, son especialmente para resinas de tipo metilo/fenilo, una o más resinas elegidas de polifenilmetilsiloxanos (o polímeros de fenilmetilsiloxano) y/o polidifenildimetilsiloxanos (o polímeros de difenildimetilsiloxano), y similares, y para las resinas de tipo metilo, una o más resinas elegidas de polimetilsiloxanos, y/o polidimetilsiloxanos, y similares.

Preferiblemente, el contenido de la(s) resina(s) de silicona (preferiblemente, que consista(n), esencialmente, o únicamente, en las resinas como se seleccionan) en la pintura según la invención, está entre el 20 % y el 50 % en peso, especialmente entre el 28 % y el 40 % en peso, de dicha pintura (proporcionándose este contenido con respecto a la composición total depositada sobre el sustrato, e incluyendo, en su caso, un disolvente eliminado posteriormente mediante secado y/o cocción), o también está entre el 30 % y el 80 % en peso del contenido de sólidos de la pintura.

Como se define según la invención, la pintura también comprende una o más cargas inorgánicas (o minerales), no fundiéndose estas cargas en particular durante la cocción, y siendo insolubles, teniendo estas cargas, en particular, una función de refuerzo, y también participando en la cohesión y la resistencia térmica del producto combinado (pero contribuyendo solo a una baja opacidad, y con poco efecto sobre el matiz, a diferencia de los pigmentos), comprendiendo

estas cargas al menos una o más partículas de talco y/o de carbonato(s) (elegidos, por ejemplo, de entre carbonato de calcio y/o carbonato de bario) de forma (laminar) y dimensiones (espesor inferior a 2 µm y dimensiones laterales inferiores a 10 µm) seleccionadas según la invención, las partículas de talco y/o de carbonato(s) seleccionados, contribuyendo suficientemente al refuerzo mecánico en la presente pintura según la invención, sin precisar la presencia de otras cargas. Preferiblemente, la pintura según la invención comprende, como cargas, al menos el 90 % en peso (con respecto al peso total de las cargas presentes) de dichas partículas de talco y/o de carbonato(s) de forma y dimensiones seleccionadas según la invención, y ventajosamente el 100 % en peso de dichas partículas de talco y/o de carbonato(s) (en otras palabras, las cargas presentes están compuestas solo por dichas partículas de talco y/o de carbonato(s)). Preferiblemente, la pintura, y también dichas cargas, está(n) en particular desprovista(s) de partículas de mica(s).

Estas cargas seleccionadas según la invención son cargas de forma laminar, es decir, están en forma de plaquetas que son delgadas en comparación con sus dimensiones “laterales” (en el plano respectivo de las plaquetas), siendo el espesor de estas plaquetas (o la dimensión más pequeña), según la invención, de menos de 2 µm (para todas las partículas en particular) y sus dimensiones “laterales”, para al menos el 80 % en peso de dichas partículas (D80), (estrictamente) menos de 10 µm según la presente invención, siendo posible que dichas plaquetas, en su caso, se agreguen localmente formando agregados o aglomerados. Se entiende que el término “dimensiones laterales” significa, para cada plaqueta, las dimensiones en el plano de dicha plaqueta (en particular, la longitud [la mayor dimensión] y el ancho [la mayor dimensión perpendicular a la longitud], siendo este ancho generalmente menor que la longitud [dando una forma de plaqueta más o menos alargada o rectangular], pero opcionalmente pudiendo estar cerca de la longitud [dando una forma de plaqueta irregular, que se ajusta más o menos dentro de un círculo]). Para la evaluación de estas dimensiones laterales, el parámetro de tamaño D80, correspondiente al tamaño de al menos un 80 % en peso de dichas partículas, se considera aquí, evaluándose este parámetro mediante análisis granulométrico mediante tamizado de partículas o difracción láser, según, en particular, la norma ISO 13320:2009. La forma de las cargas puede observarse en particular mediante microscopía óptica antes de la incorporación en la pintura, o mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) una vez en la pintura, obteniéndose estas cargas especialmente por molienda hasta que se obtengan las dimensiones seleccionadas.

El contenido de cargas como se selecciona en la pintura según la invención, es preferiblemente del 5 % al 20 % en peso, y preferiblemente del 10 % al 20 %, con respecto a dicha pintura (composición total depositada sobre el sustrato, e incluyendo, en su caso, un disolvente posteriormente eliminado mediante secado y/o cocción).

Como se indicó anteriormente, la pintura utilizada según la invención también está formada por pigmento(s) negro(s), siendo el contenido de pigmento(s) (preferiblemente, que consiste en pigmento(s) negro(s)) de entre el 10 % y el 30 % (límites incluidos) en peso de la pintura, y preferiblemente del 15 % o del 20 % al 30 % en peso de la pintura.

Los pigmentos utilizados para preparar la pintura son preferiblemente (únicamente) pigmentos inorgánicos, y son preferiblemente únicamente pigmentos negros. Se eligen preferiblemente de pigmentos negros basados en óxidos metálicos, especialmente basados en óxido(s) de cromo, en óxido(s) de cobre, en óxido(s) de hierro, y/o en óxido(s) de manganeso. Los ejemplos de pigmentos mencionados anteriormente se comercializan, por ejemplo, entre otros, por Kremer, con la referencia PBk 26.77494, o por Tomatrec, con la referencia 42-303B, o por Asahi Sangyo, con la referencia 3250LM, o por Shepherd, con la referencia Black 430.

Los pigmentos se dispersan en particular en la(s) resina(s) de silicona mencionada(s) anteriormente (actuando como aglutinante, siendo posible que el término “aglutinante de silicona” también se use para indicar resinas de silicona) y/o en un medio añadido (como se especifica posteriormente). Los pigmentos se proporcionan generalmente en forma de polvo, antes de suspenderse o dispersarse en un aglutinante o medio. Los pigmentos se eligen preferiblemente en la presente invención de modo que al menos el 50 % (en número), y preferiblemente al menos el 75 %, de hecho, incluso al menos el 90 %, de hecho, incluso el 100 %, de las partículas de (o que formen estos) pigmentos tengan un tamaño inferior a 1 µm, independientemente de la forma de estas partículas.

El término “tamaño de una partícula” se refiere a su diámetro equivalente, es decir, el diámetro de la esfera que se comportaría idénticamente durante el análisis granulométrico de las partículas (o del polvo formado a partir de dichas partículas) que forman los pigmentos en consideración, midiéndose la distribución del tamaño de partícula (los tamaños de partícula combinados) especialmente mediante granulometría láser.

La(s) resina(s) de silicona mencionada(s) anteriormente recubre(n) en particular el polvo de pigmento en la pintura, y permite(n) la aglomeración en masa de las partículas después del secado, a fin de formar la capa de pintura sólida. En su caso, la pintura, en particular en su forma lista para la deposición, también contiene, además de la(s) resina(s) de silicona que une(n) los pigmentos, al menos un (otro) medio o disolvente que forma parte de (o se añade con) la(s) resina(s) de silicona como se añade a la composición de pintura, y/o que forma parte de (o se añade a) la pintura, permitiendo este disolvente lograr la viscosidad deseada para la aplicación al sustrato, y permitiendo la preunión de la pintura al sustrato. Se puede utilizar, como disolvente, por ejemplo, aguarrás mineral (o nafta pesada), tolueno, un disolvente de tipo hidrocarburo aromático (tal como el disolvente comercializado bajo la marca Solvesso 100, por Exxon), y similares. El contenido de disolvente en la pintura durante la deposición es generalmente del orden del 25 % al 45 % en peso de la pintura, eliminándose posteriormente el disolvente a fin de obtener la capa final (realizándose

esta eliminación en particular durante el secado y/o la cocción). Preferiblemente, la pintura utilizada según la invención está desprovista de agua o de disolvente acuoso, para un mejor uso en particular.

5 La pintura también puede incluir, opcionalmente, otros tipos de componentes, tales como uno o más aditivos elegidos en particular de agentes dispersantes (tales como los vendidos con la referencia Dysperbyk-102 o Tego Dispers 689, por Byk o Evonik), aditivos desaireantes (tales como los comercializados con la referencia Byk A506 o Byk A530, por Byk o Evonik), agentes humectantes, agentes estabilizantes, tensioactivos, ajustadores del pH o la viscosidad, biocidas, agentes antiespumantes, antioxidantes, sicantes, y similares, en un contenido total de aditivos (además del(de los) aglutinante(s) de silicona, pigmentos, cargas y disolvente(s) mencionados  
10 anteriormente) que no supere el 10 %, y especialmente de entre el 1 % y el 10 % en peso.

A diferencia de una composición de esmalte, la composición de pintura según la invención está desprovista de frita de vidrio, o de componentes capaces de formar conjuntamente una matriz vítrea. La composición de pintura según la invención se proporciona para la deposición en forma de una dispersión, y también está ventajosamente desprovista de gel de sílice o de sílice coloidal, para un mejor uso de la composición (a diferencia de un hidrolizado o un sol-gel, es en particular más simple de formar y utilizar).

En una realización preferida según la invención, la pintura según la invención tiene la siguiente composición (o comprende los siguientes constituyentes dentro de los límites definidos a continuación, límites incluidos), expresándose las proporciones como porcentajes en peso (con respecto al peso total de la composición de pintura lista para la deposición):

- resina(s) de silicona de tipo metilo/fenilo: 10-25 %, preferiblemente 12-20 %,
- resina(s) de silicona de tipo metilo: 10-25 %, preferiblemente 12-20 %,
   
25
- pigmento(s) negro(s): 10-30 %, preferiblemente 18-25 %,
- carga(s) laminar(es) basada(s) en talco y/o carbonato(s): 5-20 %, preferiblemente 10-20 %, de hecho, incluso 15-20 %,
   
30
- agente(s) dispersante(s) y agente(s) desaireante(s): 1-10 %, preferiblemente 2-5 %,
- disolvente(s): 25-45 %, preferiblemente 28-45 %.

35 El recubrimiento de pintura, una vez sólido, se forma principalmente de la(s) resina(s) de silicona, los rellenos y los pigmentos mencionados anteriormente. La pintura antes de la deposición se proporciona generalmente en forma de una mezcla líquida/sólida estable de consistencia pastosa, la viscosidad en la deposición de la pintura preferiblemente está entre 1000 y 3000 mPas, especialmente entre 1300 y 1800 mPas.

40 La pintura se puede formar directamente mezclando sus constituyentes en las proporciones requeridas, ajustando la viscosidad, en su caso, mediante la adición del disolvente.

El espesor del recubrimiento final de pintura (una vez seco) es preferiblemente de entre 20 y 40  $\mu\text{m}$ , en particular de entre 25 y 35  $\mu\text{m}$ .

45 La solución según la presente invención permite obtener, de manera simple y económica, sin una operación compleja (en particular, depositándose la capa de pintura de forma ventajosa y simple mediante serigrafía), de manera duradera y con gran flexibilidad, los productos deseados según la invención. El recubrimiento obtenido (después del secado/cocción) es especialmente negro profundo, y se caracteriza en particular por una luminosidad  $L^*$  inusualmente baja, de menos de 5 (la luminosidad de las pinturas existentes para las aplicaciones objetivo es generalmente de al menos 12), siendo la luminosidad  $L^*$  un componente definido en el sistema colorimétrico CIE, y evaluándose de manera conocida, utilizando en particular un colorímetro Byk-Gardner Color Guide 45/0 (colorimetría en reflexión), en la cara superior del sustrato (el sustrato utilizado para la medición de luminosidad de la pintura siendo un sustrato de vitrocerámica transparente con un espesor de 4 mm intrínsecamente con una transmisión de luz  $T_L$  (integrada en el intervalo de longitud de onda visible) del 85-90 %, y colocándose sobre un fondo blanco opaco) utilizando el iluminante D65 (iluminándose la muestra en un ángulo de 45° y observada en un ángulo de 0°). Además, la pintura tiene buena resistencia a las tensiones termomecánicas normales de la vitrocerámica, no se observa decoloración o deslaminación, en particular en el caso de variaciones de temperatura de hasta 500 °C. La composición de pintura puede utilizarse en cualquier zona del sustrato de vitrocerámica, incluso cuando estas zonas se sometan a altas temperaturas y/o a una fuerte iluminación. También se observa buena adhesión de la pintura al sustrato, teniendo adicionalmente esta pintura buena resistencia al rayado, en particular una resistencia al lápiz 2B según la norma ISO 15184, y una resistencia de al menos 1N según la norma ISO 1518-1.

En su caso, el sustrato puede comprender uno o más recubrimientos adicionales, en particular recubrimientos localizados (por ejemplo, un esmalte en la cara superior, a fin de formar logotipos o patrones simples). Ventajosamente, la pintura seleccionada recubre el sustrato según la invención, sin necesidad de una capa superior o capa inferior.

5 El artículo según la invención también puede comprender al menos una o más fuentes de luz, y/o uno o más elementos calefactores (tales como uno o más medios calefactores por inducción) colocados en la cara inferior del sustrato. La(s) fuente(s) puede(n) integrarse en/acoplarse a una o más estructuras del tipo de dispositivos de visualización (por ejemplo, diodos emisores de luz de "7 segmentos"), a un panel de control electrónico de pantalla digital sensible al tacto, a una pantalla LCD, y similares. Las fuentes de luz están formadas ventajosamente por diodos emisores de luz que están más o menos separados.

10 El artículo según la invención puede comprender, en su caso, otros elementos; por ejemplo, en el caso de un módulo de cocción o de una placa de cocción, el artículo puede estar provisto de (o combinado con) un elemento o elementos funcionales o decorativos adicionales (marco, conector(es), cable(s), elemento(s) de control) y similares.

15 La presente invención también se refiere al proceso para la fabricación de los artículos según la invención, en el que el sustrato de vitrocerámica está recubierto con respecto a al menos una zona con una pintura como se seleccionó anteriormente.

20 Como recordatorio, la fabricación de placas de vitrocerámica tiene lugar generalmente de la siguiente manera: el vidrio de la composición elegida, a fin de formar la vitrocerámica, se funde en un horno de fundición, seguidamente, el vidrio fundido se estira para obtener 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. Las placas, así cortadas, seguidamente se ceramizan de una manera conocida en sí, consistiendo la ceramización en cocer las placas según el perfil térmico elegido a fin de convertir el vidrio en el material policristalino, denominado "vitrocerámica", cuyo coeficiente de dilatación es nulo o prácticamente nulo, y que resiste choques térmicos que pueden alcanzar hasta los 700 °C. Generalmente, la ceramización comprende una etapa de aumento progresivo de temperatura hasta el rango de la nucleación, situado generalmente cerca del rango de la transformación del vidrio, una etapa de paso por el intervalo de nucleación en varios minutos, un aumento gradual adicional de la temperatura hasta la temperatura de la fase estacionaria de la ceramización, el mantenimiento de la temperatura de la fase estacionaria de la ceramización durante varios minutos, y a continuación un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente.

30 La pintura seleccionada según la invención se aplica preferiblemente (en una o más capas, preferiblemente una capa), de manera rápida y simple, mediante serigrafía (en la forma en particular de tono(s) sólido(s), con, en su caso, espacios transparentes en la zona de visualización) sobre el sustrato de vitrocerámica (esta deposición realizada después de la ceramización opcional del sustrato), ventajosamente sobre la cara inferior de dicho sustrato, en las zonas apropiadas (con respecto a la(s) zona(s) radiante(s), por ejemplo).

35 Preferiblemente, la malla de serigrafía utilizada, compuesta, por ejemplo, de telas de hilos de poliéster o poliamida, se elige de forma que tenga un número de hilos por cm de entre 32 y 43 hilos por cm, permitiendo así obtener un espesor y definición particularmente apropiados del recubrimiento de pintura.

40 La pintura, una vez depositada, se seca (por ejemplo, unos pocos minutos a 160 °C) y se cuece (fuera de línea) sobre el sustrato ceramizado, a temperaturas de entre 350 y 480 °C, durante de 40 a 60 min, el recubrimiento final de pintura obtenido formando una capa basada en polímeros.

45 En su caso, el proceso comprende también una operación de corte (generalmente, antes de la ceramización), por ejemplo, con chorro de agua, un marcado mecánico con un disco de corte, y similares, seguido de una operación de conformación (esmerilado, biselado, y similares).

50 Se obtendrá una mejor comprensión de la presente invención y sus ventajas, al leer los ejemplos comparativos que siguen, proporcionados únicamente a modo ilustrativo y sin limitación, el sustrato de vitrocerámica utilizado siendo un sustrato transparente, como se define en el documento EP 0 437 228.

Ejemplo 1 según la invención:

La pintura utilizada se prepara mezclando:

- 55 - 15 % en peso de resina de silicona de tipo metilo/fenilo comercializada con la referencia RSN-0249, por Dow Corning,
- 15 % en peso de resina de silicona de tipo metilo comercializada con la referencia Bayer P850, por Bayer,
- 60 - 20 % en peso de pigmentos negros basados en óxido de hierro y manganeso, cuya distribución de tamaño sea inferior a 0,5 µm, comercializados estos pigmentos con la referencia PBk 26.77494, por Kremer,
- 18 % en peso de (cargas en forma de) talco comercializado por Imerys, siendo estas partículas de talco de forma laminar, y con un espesor inferior a 2 µm, y con un D80 de 9 µm,
- 65 - 1 % en peso de dispersante de referencia Disperbyk 103, de Byk,

## ES 2 968 712 T3

- 1 % en peso de agente desaireante de referencia Byketol OK, de Byk,
- 30 % en peso de disolvente de tipo nafta comercializado con la referencia Solvesso 100, por Exxon.

5 Posteriormente, la pintura se aplica mediante serigrafía con una malla de referencia 32 (32 hilos por cm) al sustrato, y luego se seca a 160 °C durante 4 minutos. Posteriormente, se cuece utilizando un tratamiento térmico de 350 °C a 450 °C durante 45 minutos.

### 10 Ejemplo 2 según la invención:

La pintura utilizada se prepara mezclando:

- 15 - 15 % en peso de resina de silicona de tipo metilo/fenilo comercializada con la referencia Siles 604, por Wacker,
- 15 % en peso de resina de silicona de tipo metilo comercializada con la referencia Bayer P850, por Bayer,
- 20 - 20 % en peso de pigmentos negros basados en óxido de hierro y manganeso, cuya distribución de tamaño sea inferior a 0,5 µm, comercializados estos pigmentos con la referencia PBk 26.77494, por Kremer,
- 18 % en peso de (cargas en forma de) talco comercializado por Imerys, siendo estas partículas de talco de forma laminar, y con un espesor inferior a 2 µm, y con un D80 de 9 µm,
- 25 - 1 % en peso de dispersante de referencia Disperbyk 103, de Byk,
- 1 % en peso de agente desaireante de referencia Byketol OK, de Byk,
- 30 % en peso de disolvente de tipo nafta comercializado con la referencia Solvesso 100, por Exxon.

30 Posteriormente, la pintura se aplica mediante serigrafía con una malla de referencia 32 al sustrato, y luego se seca a 160 °C durante 4 minutos. Posteriormente, se cuece utilizando un tratamiento térmico de 350 °C a 450 °C durante 45 minutos.

### Ejemplo 1 de referencia, no según la invención:

35 La pintura utilizada se prepara mezclando:

- 35 % en peso de resina de silicona de tipo metilo/fenilo comercializada con la referencia RSN-0249, por Dow Corning,
- 40 - 25 % en peso de pigmentos negros basado en óxido de cobre, cromo y manganeso, cuya distribución de tamaño es de 0,6 µm, comercializados estos pigmentos con la referencia 42-303B, por Tomaec,
- 8 % en peso de (cargas en forma de) talco comercializado por Imerys, siendo estas partículas de talco de forma laminar, y con un espesor inferior a 2 µm, y con un D80 de 8 µm,
- 45 - 1 % en peso de dispersante de referencia Disperbyk 103, de Byk,
- 1 % en peso de agente desaireante de referencia Byketol OK, de Byk,
- 50 - 30 % en peso de disolvente de tipo nafta comercializado con la referencia Solvesso 100, por Exxon.

Posteriormente, la pintura se aplica mediante serigrafía con una malla de referencia 32 al sustrato, y luego se seca a 160 °C durante 4 minutos. Posteriormente, se cuece utilizando un tratamiento térmico de 350 °C a 450 °C durante 45 minutos.

### 55 Ejemplo 2 de referencia, no según la invención:

La pintura utilizada se prepara mezclando:

- 60 - 35 % en peso de resina de silicona de tipo metilo comercializada con la referencia KR-220L, por Shin-Etsu,
- 20 % en peso de pigmentos negros basados en óxido de hierro y manganeso, cuya distribución de tamaño sea inferior a 0,5 µm, comercializados estos pigmentos con la referencia PBk 26.77494, por Kremer,
- 65 - 13 % en peso de (cargas en forma de) talco comercializado por Imerys, siendo estas partículas de talco de forma laminar, y con un espesor inferior a 2 µm, y con un D80 de 8 µm,

## ES 2 968 712 T3

- 1 % en peso de dispersante de referencia Disperbyk 103, de Byk,
- 1 % en peso de agente desaireante de referencia Byketol OK, de Byk,
- 5 - 30 % en peso de disolvente de tipo nafta comercializado con la referencia Solvesso 100, por Exxon.

Posteriormente, la pintura se aplica mediante serigrafía con una malla de referencia 32 al sustrato, y luego se seca a 160 °C durante 4 minutos. Posteriormente, se cuece utilizando un tratamiento térmico de 350 °C a 450 °C durante 45 minutos.

10 Una muestra de cada vitrocerámica provista de cada pintura se coloca posteriormente sobre un elemento calefactor. La temperatura medida en el recubrimiento es de 260 °C (correspondiente a la temperatura experimentada por el recubrimiento durante la cocción de alimentos de tipo salchichas). Posteriormente, se realizan varios ciclos de calentamiento de 15 minutos a 260 °C, seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente (duración total de cada ciclo de 20 minutos).

15 Se observa que la pintura en los ejemplos según la invención soporta al menos 1500 ciclos de calentamiento, sin rajarse o agrietarse o deslaminarse, mientras que, en los ejemplos comparativos de referencia, la pintura se raja/agrieta después de 100 ciclos. Además, la pintura de los ejemplos según la invención es particularmente negra (con un  $L^* < 5$ ) y se adhiere bien al sustrato de vitrocerámica, las pruebas de rayado según las normas ISO 15184 e ISO 1518-1 proporcionan, respectivamente, una resistencia a un lápiz de 2B y una resistencia a una fuerza de al menos 1N.

20 Los artículos, en particular, las placas, según la invención, pueden utilizarse en particular de manera ventajosa para producir una gama novedosa de placas de cocción para cocinas o superficies de cocción, o un rango novedoso de mesas de trabajo, consolas, islas centrales, y similares.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo, especialmente una placa de cocción o un elemento mobiliario, que comprende al menos un sustrato hecho de vitrocerámica, estando recubierto dicho sustrato, en al menos una zona, con una pintura que comprende al menos:
- 5
- 1) una resina de silicona que comprende grupos metilo y fenilo,
  - 2) una resina de silicona que comprende grupo(s) metilo y está desprovista de grupos fenilo,
  - 3) una o más cargas inorgánicas laminares con un espesor de menos de 2 µm y con dimensiones laterales, para al menos el 80 % en peso de dichas cargas, de menos de 10 µm, que incluye talco y/o uno o más carbonatos,
  - 4) uno o más pigmentos negros.
- 10
2. El artículo de vitrocerámica según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la(s) resina(s) de silicona de dicha pintura están desprovistas de uno o más de los siguientes grupos funcionales: halógeno, epoxi, poliéster, alqueno, vinilo, alilo, alquino, mercapto o tiol o acrílico, y son especialmente una o más resinas de polifenilmetilsiloxano, y/o una o más resinas de polidifenildimetilsiloxano, para las resinas de tipo metilo/fenilo, y una o más resinas de polimetilsiloxano, y/o una o más resinas de polidimetilsiloxano, para las resinas de tipo metilo.
- 15
3. El artículo de vitrocerámica según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** dicha pintura comprende, como resinas de silicona, al menos el 75 % en peso de resina(s) de silicona de tipo metilo/fenilo y de tipo metilo, especialmente al menos el 80 %, y ventajosamente el 100 % de resina(s) de silicona de tipo metil/fenilo y de tipo metilo, y porque dicha pintura está desprovista de resinas de silicona de tipo alquido y/o de tipo epoxi y/o de tipo poliéster.
- 20
4. El artículo de vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el contenido de resina(s) de silicona está entre el 20 % y el 50 % en peso de dicha pintura.
- 25
5. El artículo de vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el contenido de dichas cargas laminares es del 5 % al 20 % en peso, estando estas cargas preferiblemente desprovistas de partículas de mica.
- 30
6. El artículo de vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el contenido de pigmento(s) está entre el 10 % y el 30 %, y porque al menos el 50 %, preferiblemente al menos el 75 %, de hecho, incluso al menos el 90 %, de hecho, incluso el 100 %, de las partículas de pigmentos tiene un tamaño inferior a 1 µm.
- 35
7. El artículo de vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el espesor del recubrimiento de pintura es de entre 20 y 40 µm.
- 40
8. El artículo de vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el recubrimiento de pintura tiene una luminosidad L\* de menos de 5.
- 45
9. Un proceso para la fabricación de un artículo de vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 8, según el cual un sustrato de vitrocerámica se recubre, en al menos una zona, con una pintura que comprende al menos:
- 1) una resina de silicona que comprende grupo(s) metilo y fenilo,
  - 2) una resina de silicona que comprende grupo(s) metilo y está desprovista de grupos fenilo,
  - 3) una o más cargas inorgánicas laminares con un espesor de menos de 2 µm y con dimensiones laterales, para al menos el 80 % en peso de dichas cargas, de menos de 10 µm, que incluye talco y/o uno o más carbonatos,
  - 4) uno o más pigmentos negros.
- 50
10. El proceso para la fabricación de un artículo de vitrocerámica según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la pintura se aplica mediante serigrafía en el sustrato de vitrocerámica, eligiéndose la malla de serigrafía preferiblemente para que tenga un número de hilos por cm de entre 32 y 43 hilos por cm, y se cuece a temperaturas de entre 350 y 480 °C, durante de 40 a 60 min.
- 55