

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 482**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2020 PCT/EP2020/057564**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2020 WO20193349**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2020 E 20711595 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023 EP 3941885**

54 Título: **Artículo de vitrocerámica**

30 Prioridad:

22.03.2019 FR 1903012

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

13.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JEGOREL, THÉO y
LUAIS, ERWANN**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 972 482 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 hecho de vitrocerámica, en particular, una placa de vitrocerámica destinada a actuar como superficie de mobiliario y/o como superficie de cocción. La expresión “artículo de vitrocerámica” o “artículo hecho de vitrocerámica” se entiende que significa un artículo basado en un sustrato (tal como una placa) hecho de material vitrocerámico, siendo posible que dicho sustrato, en su caso, esté dotado de accesorios o elementos, que sean decorativos o
10 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 dotada de su panel de control, con sus elementos calefactores, y similares).

15 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.

20 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
25 suficientemente alta para que, en función de 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 a la presión, a los impactos (apoyo y caídas de utensilios, y similares), y similares.

35 Convencionalmente, se utilizan placas de vitrocerámica como placas de cocción o, en otras aplicaciones, también pueden combinarse con elementos calefactores, por ejemplo, para formar insertos de chimenea. Recientemente, su uso se ha extendido a otros ámbitos de la vida cotidiana: las placas de vitrocerámica pueden utilizarse como superficies de muebles, en particular para formar encimeras, islas centrales, consolas y similares, siendo el área superficial que ocupan en estas nuevas aplicaciones mayor que en el pasado.

40 Debido al uso repetido de utensilios en su superficie (tales como cacerolas para las placas de cocción o diversos artículos domésticos para las superficies de trabajo), las placas de vitrocerámica pueden rayarse con el uso debido al efecto de la fricción con estos utensilios, e incluso colorearse bajo el efecto de fricción con los metales. Dado que los alimentos pueden adherirse a la superficie de sus placas o estas placas pueden presentar problemas de huellas dactilares, el uso de productos de limpieza, tales como esponjas para fregar más abrasivas, también puede ser una
45 fuente adicional de arañazos.

50 Las placas pueden además presentar diferentes revestimientos que tienen una finalidad funcional y/o decorativa, siendo los más habituales los esmaltes, a base de fritas de vidrio y de pigmentos, y determinadas pinturas resistentes a las altas temperaturas, por ejemplo, a base de resinas de silicona. También existen otros revestimientos, en particular a base de capas o de apilamientos de capas, tales como capas reflectantes para obtener efectos de contraste, pero estos revestimientos son generalmente más caros y su fabricación suele ser más problemática, véanse los documentos US 2015/284840 o US 2007/056961. El hecho de añadir un revestimiento también puede complicar el mantenimiento de las placas, ya que es posible que los revestimientos cambien perjudicialmente durante la limpieza o que cambien perjudicialmente las propiedades ópticas o mecánicas de la vitrocerámica.

55 Una preocupación constante en el campo de la vitrocerámica, esté o no revestida, sigue siendo poder ofrecer un producto que sea fácil de mantener y que conserve su aspecto y sus propiedades a lo largo del tiempo.

60 La presente invención ha intentado superar las desventajas anteriores de las placas de vitrocerámica en términos de daños relacionados con la fricción de los utensilios (arañazos, coloración por fricción del metal) proporcionando una placa de vitrocerámica mejorada, en particular, una nueva placa de vitrocerámica, destinada a ser utilizada con uno o más elementos calefactores, tales como una placa de cocción, o destinada a actuar como superficie de mueble, permitiendo esta placa limitar la aparición de arañazos en su superficie en su uso diario y también limitar la aparición de coloraciones debidas a la fricción con utensilios metálicos, sin perjudicar, sin embargo, las demás propiedades
65 deseadas para su uso ni perjudicar su aspecto estético.

Este objetivo se consigue gracias al producto de vitrocerámica desarrollado según la invención, en el que la aparición de arañazos o coloraciones se reduce mediante la aplicación de un revestimiento específico, seleccionándose dicho revestimiento según criterios precisos para obtener el efecto deseado. En efecto, los inventores han demostrado que la deposición de un apilamiento de capas que combina una capa gruesa de material duro (material, por ejemplo, del tipo nitruro de silicio y/o aluminio) con una fina capa de revestimiento que tiene un bajo coeficiente de fricción sobre la superficie de la vitrocerámica (en particular en la cara destinada a estar en contacto con los utensilios, generalmente la cara superior de la placa) tuvo efectos muy favorables en la reducción de los arañazos y en la reducción de los efectos colorantes debidos a las acciones de fricción con el metal.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un nuevo artículo de vitrocerámica, que comprende al menos un sustrato, tal como una placa, hecho de vitrocerámica, estando dicho sustrato revestido en al menos una zona con al menos un apilamiento formado:

- 1) por al menos una capa de nitruro metálico o de nitruro semimetálico, teniendo dicha capa un grosor de al menos 200 nm, preferiblemente de al menos 700 nm y, en particular, de al menos 1 μ m, y una dureza de al menos 14 GPa, y

- 2) por al menos una capa de óxido metálico o de nitruro semimetálico, teniendo dicha capa un grosor inferior a 14 nm, preferiblemente entre 1 y 10 nm, y teniendo un coeficiente de fricción inferior a 0,25,

estando dichas capas 1 y 2 en contacto entre sí, estando la capa 2 más alejada del sustrato que la capa 1.

Preferiblemente, la capa 1 también presenta un módulo elástico superior a 140 GPa, en particular superior a 150 GPa.

La dureza H y el módulo elástico E de la capa considerada se miden utilizando un nanoindentador de tipo DCMII-400 comercializado por CSM Instruments, siendo la punta utilizada una punta de diamante piramidal de tipo Berkovich de 3 caras, según la norma NF EN ISO 14577, sobre la capa depositada como tinte plano (con un grado de cubrición del 100 %) sobre la vitrocerámica.

El coeficiente de fricción se mide utilizando un dispositivo de microarañazos CSM comercializado por CSM Instruments, aplicándose una fuerza constante de 1 N a una bola de acero inoxidable con un diámetro de 1 cm que se mueve a lo largo de una distancia de 2 cm a velocidad constante, realizándose treinta pases (15 movimientos de vaivén), siendo el coeficiente de fricción la relación entre la fuerza tangencial y la fuerza normal medidas por sensores.

La presente invención ha demostrado que la selección de capas realizada posibilita una sinergia entre dichas capas que definen el apilamiento para obtener las propiedades deseadas. En particular, la aplicación de una capa denominada "dura" (por ejemplo, con una dureza mayor que la vitrocerámica, que es del orden de 7,5 GPa), por sí sola, limita los arañazos pero puede desgastar el fondo de los utensilios hechos de metal y generar, en su caso, marcas metálicas, mientras que la aplicación de una simple capa lubricante limita los depósitos metálicos, pero esta capa es rayable, siendo estos arañazos visibles si su profundidad supera el grosor de la capa. Combinados y con los parámetros de selección dados según la invención, resulta que estos dos tipos de capas en la presente invención limitan los arañazos y los depósitos metálicos, en particular los arañazos realizados en la superficie de la capa lubricante muy delgada seleccionada combinada con la capa dura seleccionada especialmente para que no sean visibles a simple vista. Por lo tanto, el apilamiento depositado según la invención aumenta la durabilidad de las placas permitiendo a la vez reducir considerablemente la aparición de arañazos y limitar la aparición de coloraciones debidas a las acciones de fricción de los utensilios metálicos (tales como cacerolas).

El producto según la invención presenta también una buena adhesión del apilamiento al sustrato de vitrocerámica (sin necesidad de un tratamiento previo del soporte y/o del uso de un promotor de adhesión, de una capa de ligante o de una imprimación) o a cualquier capa adyacente posiblemente presente sobre el sustrato. En particular, este apilamiento no presenta ninguna delaminación después de un choque térmico (por ejemplo, en las proximidades de 600 °C) y resiste altas temperaturas. El sustrato revestido presenta una buena estabilidad térmica y se puede utilizar con diferentes fuentes de calentamiento (inducción, radiante y similares). Además, el apilamiento no debilita mecánicamente el sustrato de vitrocerámica.

Preferiblemente, la capa 1 del apilamiento es una capa de o a base de silicio y/o aluminio y/o nitruro de circonio y/o titanio (es decir, nitruro de silicio o nitruro de aluminio o nitruro de circonio o nitruro de titanio o nitruro de silicio aluminio y silicio o nitruro de silicio y circonio o nitruro de silicio y circonio dopado con aluminio, y similares).

La capa 2 definida anteriormente presenta ventajosamente propiedades lubricantes y contribuye a una reducción particularmente significativa de la sensibilidad al rayado y a la coloración del apilamiento. Preferiblemente, esta capa 2 es una capa de o a base de: óxido de titanio u óxido de titanio y circonio, o nitruro de boro u óxido de circonio, pudiendo estar también dopada una u otra de estas capas.

Cada capa de nitruro u óxido metálico o de nitruro semimetálico mencionada anteriormente está ventajosamente formada esencialmente (hasta al menos el 85 % en peso), incluso únicamente (a excepción de las impurezas

eventualmente presentes, que en este caso no representan más del 5 % de la capa) formada, de nitrógeno (para los nitruros) o de oxígeno (para los óxidos), y del uno o más metales o semimetales mencionados en su denominación. La denominación “nitruro metálico o semimetálico” u “óxido metálico” no excluye, en su caso, la presencia de otros elementos químicos distintos de los mencionados en la denominación del nitruro o del óxido de que se trate, ni prejuzga la estequiometría real de la capa. En particular, cada capa puede estar dopada o comprender una pequeña cantidad de uno o más elementos químicos añadidos como dopantes en los objetivos utilizados, con el fin de aumentar su conductividad electrónica y facilitar así la deposición mediante la técnica de pulverización catódica con magnetrón. El contenido de uno o más dopantes o de otros componentes o elementos químicos distintos de los mencionados en la capa en cuestión es, sin embargo, inferior al 15 % en peso (en el objetivo y en la capa), preferiblemente inferior al 10 % en peso, de hecho incluso cero.

La capa 1 del apilamiento mencionado anteriormente es una capa gruesa, en particular más gruesa que las capas delgadas depositadas habitualmente por magnetrón (cuyo grosor (físico) no excede del orden de 100 nm), siendo el grosor (físico) de dicha capa de al menos 200 nm, preferiblemente al menos 700 nm y, de manera particularmente ventajosa, al menos 1000 nm (1 μm), y pudiendo llegar en particular hasta 5000 nm, y preferiblemente no superando los 2500 nm, incluso no superando los 2000 nm, especialmente estando entre 1000 y 1500 nm. Por el contrario, la capa 2 presenta un grosor reducido, inferior a 14 nm, en particular inferior o igual a 10 nm, y superior o igual a 1 nm, preferiblemente comprendido entre 2 y 10 nm, en particular del orden de 4-8 nm.

Ventajosamente, la capa 1 presenta una dureza H superior a 14 GPa y en particular superior a 20 GPa, incluso superior a 30 GPa. Esta capa presenta también un módulo de elasticidad E superior a 140 GPa, en particular superior a 150 GPa, incluso superior a 200 GPa o más.

En la presente invención, un único apilamiento de las capas 1 y 2 es en particular suficiente para obtener las mejoras según la invención. El término “capa” se entiende que significa una capa uniforme de un mismo material, incluso si, por ejemplo, dicha capa se ha obtenido en varios pasos a partir de un mismo objetivo. Por lo tanto, el revestimiento que incluye el apilamiento seleccionado según la invención puede contener ventajosamente sólo un único apilamiento como se ha mencionado anteriormente, de hecho incluso contener únicamente dicho apilamiento.

Sin embargo, no se excluye el uso de un apilamiento de capas que incluya el apilamiento mencionado anteriormente y una o más capas a cada lado del apilamiento (o, en otras palabras, una o más capas diferentes sobre o debajo del apilamiento mencionado anteriormente), aumentando el revestimiento (o el apilamiento total) formado por estas capas la durabilidad de las placas por la presencia del apilamiento según la invención.

El revestimiento que incluye al menos el apilamiento según la invención puede comprender, por ejemplo, entre el sustrato y dicho apilamiento, al menos una capa, o un apilamiento de capas, lo que influye, por ejemplo, en el aspecto en reflexión de la placa o que puede usarse para bloquear una posible migración de iones o que puede actuar como capa de adhesión, y similares, tal como una capa de oxinitruro de silicio o de nitruro de silicio, o también una capa de adhesión de sílice o SiO_x , estando el grosor (físico) de esta o estas capas preferiblemente dentro de un intervalo que se extiende de 1 a 30 nm.

En una realización ventajosa, el apilamiento según la invención se deposita directamente en contacto con el sustrato hecho de vitrocerámica (o, en otras palabras, en el producto, está (directamente) en contacto con dicha vitrocerámica), en al menos al menos una de sus caras (preferiblemente en su cara destinada a estar orientada hacia el usuario en la posición de uso, o cara superior o externa, estando la otra cara (inferior o interna) generalmente oculta en la posición de uso), sin otra capa de revestimiento subyacente.

En otra realización alternativa o acumulativa, el apilamiento según la invención está en contacto con la atmósfera ambiente (es decir, no existen otras capas o revestimiento por encima, encontrándose este apilamiento en el lado de la atmósfera o estando más alejado de la vitrocerámica, si hay otras capas).

El grosor total del revestimiento (incluyendo el apilamiento y otras capas opcionales) preferiblemente no excede de 5000 nm.

El apilamiento puede cubrir sólo una parte del sustrato, o una cara completa (en particular una cara principal), por ejemplo, la cara superior en la posición de uso, que está particularmente sujeta a limpieza. En particular, el sustrato hecho de vitrocerámica está dotado en su cara superior o externa de dicho apilamiento según la invención, solo o formando parte de un revestimiento que incluye otra u otras capas.

El artículo (o producto) de vitrocerámica según la invención es, en particular, una placa de cocción, o un dispositivo o aparato de cocción, o cualquier artículo de mobiliario que incorpore (o que comprenda, o esté formado por) al menos un sustrato hecho de vitrocerámica (material) (estando el sustrato más comúnmente en forma de placa, llegando a incorporarse o ensamblarse en la pieza de mueble y/o combinarse con otros elementos para formar el mueble), siendo posible que dicho sustrato, en su caso, presente zonas con carácter visual (en combinación, por ejemplo, con fuentes luminosas) o zonas decoradas o que se combine con elementos calefactores. En su aplicación más común, el artículo según la invención está destinado a actuar como placa de cocción, estando destinada generalmente esta placa a

incorporarse en una superficie de cocción o en una cocina que comprende también elementos calefactores, por ejemplo, fuentes de calor radiantes o halógenas o elementos calefactores por inducción. En otra aplicación ventajosa, el artículo según la invención es una encimera de vitrocerámica o una isla central, eventualmente con diferentes pantallas y sin necesariamente zonas de cocción, incluso un mueble de tipo consola (formando el sustrato, por ejemplo, la parte superior), y similares.

El sustrato (o el propio artículo según la invención, si está formado únicamente por el sustrato) es generalmente (está en forma de) una placa, destinada en particular a ser utilizada, especialmente para cubrir o recibir, al menos una fuente luminosa y/o un elemento calefactor o destinada a actuar como superficie de mueble. 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 vuelta hacia el usuario en la posición de uso (o cara visible o externa, generalmente la cara superior en la posición de uso), otra cara que generalmente está oculta, por ejemplo, en un marco o cubierta del mueble, en la posición de uso (o cara interna, generalmente la cara inferior en la posición de uso), y una cara del borde (o borde o grosor). La cara superior o externa es generalmente plana y lisa pero también puede presentar localmente al menos una zona sobresaliente y/o al menos una zona rebajada y/o al menos una abertura y/o bordes biselados, y similares, constituyendo estas variaciones de forma en particular variaciones continuas en la placa. La cara inferior o interna también puede ser plana y lisa o estar dotada de pasadores.

El espesor del sustrato de vitrocerámica es generalmente 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 del orden de 3 a 8 mm o del orden 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 CTE de cero o virtualmente cero, especialmente de menos de (en valor absoluto) $30 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 y 700 °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 700 °C.

La invención es particularmente ventajosa para sustratos de aspecto oscuro donde los arañazos se ven más fácilmente, teniendo estos sustratos bajas transmisiones y débiles dispersiones, y basándose en particular en cualquier vitrocerámica que tenga, intrínsecamente, una transmisión de luz TL inferior al 40 %, en particular inferior al 5 %, en particular del 0,2 % al 2 %, para vitrocerámicas de hasta 6 mm de grosor, y una transmisión óptica (determinada de forma conocida tomando la relación entre la intensidad transmitida y la intensidad incidente en una longitud de onda determinada) entre el 0,5 % y el 3 % para una longitud de onda de 625 nm dentro de la región visible. Se entiende que el término “intrínsecamente” significa que el sustrato tiene dicha transmisión en sí misma, sin la presencia de ningún revestimiento. Las mediciones ópticas se realizan según la norma EN 410. En particular, la transmisión de luz TL se mide según la norma EN 410 usando iluminante D65 y es la transmisión total (en particular integrada a lo largo de la región visible y ponderada por la curva de sensibilidad del ojo humano), teniendo en cuenta tanto la transmisión directa como la posible transmisión difusa, llevándose a cabo la medición, por ejemplo, usando un espectrofotómetro equipado con una esfera de integración (en particular con el espectrofotómetro comercializado por Perkin-Elmer con la referencia Lambda 950).

En particular, el sustrato es un sustrato de aspecto negro o marrón, que permite, junto con fuentes luminosas colocadas debajo, visualizar zonas luminosas o decoraciones, enmascarando posibles elementos subyacentes. En particular, se puede basar en una vitrocerámica negra que comprende cristales de estructura de cuarzo β dentro de una fase vítrea residual, siendo el valor absoluto de su coeficiente de expansión ventajosamente menor o igual a $15 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de hecho incluso $5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, tal como la vitrocerámica de las placas comercializadas con el nombre de KeraBlack+ por Eurokera. En particular, puede ser una vitrocerámica con una composición como la descrita en la solicitud de patente EP 0 437 228 o US 5 070 045 o FR 2 657 079, o una vitrocerámica refinada con estaño que presenta un contenido en óxidos de arsénico preferiblemente inferior al 0,1 %, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente WO2012/156444, o también una vitrocerámica refinada con uno o más sulfuros, como se describe en la solicitud de patente WO2008053110, y similares.

La presente invención también se puede aplicar en el caso en que el sustrato sea más claro, por ejemplo, para un sustrato transparente, eventualmente revestido con un revestimiento opacificante, generalmente de pintura, en su cara inferior, tal como una placa comercializada con el nombre de Keralite® por Eurokera.

Según la invención, el sustrato vitrocerámico considerado está revestido en una o más zonas (o al menos una zona de dicho sustrato está revestida), más particularmente en la superficie, en al menos una parte de una cara, ventajosamente en al menos una parte de la cara orientada hacia el usuario en la posición de uso y/o que requiere una reducción de la visibilidad de arañazos y coloraciones, generalmente la cara superior o externa en la posición de uso, y en particular está revestida sobre la totalidad de dicha cara. Está revestida con al menos (o mediante al menos) el apilamiento definido según la invención o un revestimiento que comprende dicho apilamiento.

El sustrato según la invención puede estar revestido, dado el caso, con otros revestimientos o capas que tengan un efecto funcional (capa antidesbordamiento, capa opacificante, etc.) y/o un efecto decorativo, en particular que estén localizados, tal como patrones habituales a base de esmaltes (por ejemplo, en la cara superior, para formar logotipos

o patrones sencillos) o una capa de pintura opacificante en la cara inferior del sustrato, y similares. En particular, el sustrato puede estar revestido con al menos una capa de esmalte y/o de pintura, en particular de tipo brillo, localizada o no, al menos en parte o en su totalidad (en particular en el lado de la atmósfera) o debajo (en particular en contacto con la atmósfera) del apilamiento según la invención, siendo posible que dicha capa de esmalte o pintura/brillo esté en contacto con el apilamiento según la invención. La expresión “pintura de tipo brillo” se entiende que significa en particular una pintura formada por óxidos metálicos y desprovista de pigmentos, presentando esta pintura o brillo en particular un índice de refracción superior a 1,54. El grosor de una capa de pintura de este tipo puede estar comprendido en particular entre 10 y 100 nm.

El artículo según la invención puede comprender adicionalmente, asociados o combinados con el sustrato, una o más fuentes luminosas y/o uno o más elementos calefactores (tales como uno o más elementos radiantes o halógenos y/o uno o más quemadores de gas atmosféricos y/o uno o más medios de calentamiento por inducción), generalmente colocados en la cara inferior del sustrato. La fuente o fuentes se pueden incorporar o acoplar a una o más estructuras de tipo pantalla, a un panel de control electrónico con pantalla digital sensible al tacto, y similares, y están formadas ventajosamente por diodos emisores de luz, que están más o menos desplegados, eventualmente asociados a una o más guías ópticas.

El artículo también puede estar dotado de (o asociado con) uno o más elementos funcionales adicionales (marco, conector(es), cable(s), elemento(s) de control y similares).

Por lo tanto, la invención ha hecho posible desarrollar un producto de vitrocerámica que tiene una superficie más resistente a los arañazos y a las coloraciones en los lugares deseados (por ejemplo, en toda una cara o sólo en algunas zonas, por ejemplo, zonas más expuestas a operaciones de manipulación o arañazos, tales como zonas de calentamiento), al mismo tiempo que el producto conserva una resistencia mecánica necesaria para diversos usos (en particular para su uso como placa de cocción). Por lo tanto, la solución según la presente invención permite obtener, de manera sencilla y económica, sin operaciones complejas (pudiendo depositarse la capa mediante técnicas de deposición a presión reducida, tal como pulverización catódica, como se indica más adelante), de forma duradera y con alta flexibilidad, zonas de mayor resistencia a arañazos y coloraciones en cualquier zona deseada del producto, siendo este el caso incluso cuando estas zonas estén destinadas a ser sometidas a altas temperaturas. El artículo según la invención presenta en particular una buena resistencia térmica compatible con la utilización de diversos tipos de procedimientos de calentamiento y no presenta problemas de mantenimiento. El producto según la invención no sufre especialmente degradación térmica a temperaturas superiores a 400 °C, lo que se puede conseguir en particular en aplicaciones tales como el uso como placas de cocción.

La presente invención también se refiere a un proceso para la fabricación del artículo de vitrocerámica según la invención, a partir de un sustrato hecho de vitrocerámica, en el que se deposita (o se aplica), sobre (o a) al menos un zona de dicho sustrato:

1) al menos una capa de nitruro metálico o de nitruro semimetálico, teniendo dicha capa un grosor de al menos 200 nm, preferiblemente de al menos 700 nm y, en particular, de al menos 1 µm, y una dureza de al menos 14 GPa, a continuación

2) al menos una capa de óxido metálico o de nitruro semimetálico, teniendo dicha capa un grosor inferior a 14 nm, preferiblemente entre 1 y 10 nm, y teniendo un coeficiente de fricción inferior a 0,25,

estando dichas capas 1 y 2 en contacto entre sí.

La aplicación o el depósito de cada capa del apilamiento según la invención se puede realizar mediante cualquier técnica apropiada y rápida que permita en particular realizar capas uniformes o tintes planos de capas de este tipo, en particular, para la capa 1 especialmente, de hecho incluso para la capa 2, mediante un procedimiento de deposición a presión reducida, tal como pulverización catódica, en particular mejorada con magnetrón, o también deposición química de vapor (CVD), eventualmente mejorada con plasma (PECVD). La aplicación de la capa 1 se realiza preferiblemente mediante pulverización catódica, en particular mejorada con magnetrón, realizándose esta deposición con buen rendimiento y buena tasa de deposición. La capa 2 también se puede depositar mediante pulverización catódica o también se puede depositar mediante vía líquida, por ejemplo, mediante la vía sol-gel, serigrafía, revestimiento centrífugo (revestimiento por rotación), inmersión (revestimiento profundo) y similares. Las otras posibles capas de óxidos o de nitruros del mismo revestimiento también pueden depositarse, en su caso, mediante el mismo o los mismos métodos de deposición anteriores (siendo los depósitos en particular sucesivos), siendo los otros tipos de capas eventualmente presentes (esmalte, brillo) sobre el sustrato depositados independientemente mediante cualquier técnica habitual adecuada (tal como serigrafía o impresión por chorro de tinta para esmaltes).

La pulverización catódica utilizada preferiblemente es en particular del tipo CA (corriente alterna) o CC (corriente continua) o de manera particularmente preferida del tipo CC pulsada, según el tipo de generador utilizado para polarizar el cátodo. Los objetivos son, por ejemplo, planos o tubulares (en forma de tubos giratorios).

La deposición mediante pulverización catódica se realiza en particular mediante un objetivo adecuado en una atmósfera que consiste en gas plasmagénico (generalmente argón) y de nitrógeno (para nitruros) y/o de oxígeno (para óxidos), en su caso dopado (por ejemplo, con aluminio o boro) para aumentar su conductividad electrónica. Las entidades activas del plasma, al bombardear el objetivo, arrancan dichos elementos, que se depositan sobre el sustrato con la formación de la capa deseada y/o reaccionan con el gas contenido en el plasma para formar dicha capa. Ventajosamente, la atmósfera (formada por gas plasmagénico) durante la deposición, en la cámara donde tiene lugar la deposición en cuestión, comprende menos del 1 % en volumen de oxígeno (que puede ser residual en la cámara o suministrarse opcionalmente), de hecho incluso carece de oxígeno, para las capas a base de nitruros. Preferiblemente, para dichas capas a base de nitruros, el caudal de oxígeno durante la deposición de la capa es cero, o en otras palabras, no se introduce oxígeno intencionadamente en la atmósfera de pulverización catódica de dicho objetivo.

La presión de deposición (o durante la deposición) de cada capa afectada por la pulverización catódica es en particular de como máximo 2,5 μ bar, preferiblemente está dentro de un intervalo que se extiende de 1,5 μ bar a 2,3 μ bar. La expresión "presión de deposición" se entiende que significa la presión que reina en la cámara donde se realiza la deposición de esta capa. La aplicación de la presión seleccionada en la una o más cámaras de deposición en cuestión contribuye a obtener una capa que presenta una buena resistencia mecánica y a la abrasión. La potencia de deposición de las capas también está preferiblemente dentro de un intervalo que se extiende de 2 a 10 W/cm² del objetivo, durante la deposición de dichas capas, y la velocidad de progresión continua del sustrato bajo los diversos objetivos está preferiblemente dentro de un intervalo que se extiende de 0,1 a 3 m/min.

La deposición se realiza en particular sobre el sustrato preceramizado y no calentado. Según una realización particularmente preferida, el sustrato se somete a un tratamiento térmico después de la deposición de la capa 1 (y antes de la deposición de la capa 2) o después de la deposición del apilamiento, en particular a un tratamiento de templado o un recocido, a una temperatura, por ejemplo, del orden de 750 °C a 900 °C, durante aproximadamente diez minutos, permitiendo a este tratamiento relajar las tensiones y aumentar aún más la dureza de la capa 1 del apilamiento según la invención.

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 pasando el vidrio fundido 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, en particular, pueden alcanzar hasta 700 °C. La ceramización comprende generalmente una etapa en la que la temperatura se eleva gradualmente hasta el intervalo de nucleación, una etapa de paso por el intervalo de nucleación (por ejemplo, entre 650 °C y 830 °C) en varios minutos (por ejemplo, entre 5 y 60 minutos), un aumento adicional de la temperatura para hacer posible el crecimiento de los cristales (ceramización en un intervalo que varía, por ejemplo, de 850 °C a 1000 °C), con mantenimiento de la temperatura de la fase estacionaria de ceramización durante varios minutos (por ejemplo, de 5 a 30 minutos), y a continuación un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

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).

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitarla.

La dureza H y el módulo elástico E, cuando se mencionan, se midieron utilizando un nanoindentador de tipo DCMII-400, siendo la punta utilizada una punta de diamante piramidal de tipo Berkovich (3 lados) según la norma NF EN ISO 14577.

La resistencia a la abrasión de las diferentes muestras se midió utilizando un papel abrasivo del tipo P800 comercializado por Norton y que incorpora granos de carburo de silicio con un diámetro medio equivalente de 20 μ m, realizando un movimiento de vaivén del papel sobre la superficie de la vitrocerámica (desnuda o revestida) sobre una distancia de 3,81 cm a una velocidad de 15 movimientos de vaivén por minuto y una presión aplicada de 5 N/cm². Las mediciones en términos de número de arañazos se realizaron a partir de fotografías tomadas iluminando las muestras mediante diodos emisores de luz de 3 colores en un procesamiento de imágenes con caja de luz (binarizadas en blanco y negro y que permitieron revelar los arañazos en píxeles negros y la parte no rayada en píxeles blancos) que permite analizar las fotografías tomadas. Se evaluó un "índice de rayabilidad" dando un índice x correspondiente al número y de píxeles negros registrados en una imagen compuesta por 132.000 píxeles, dividido por 10.000 ($x = y/10.000$, siendo el índice x, por ejemplo, 1 cuando hay 10.000 píxeles negros, 2 cuando hay 20.000 píxeles negros, y similares).

El coeficiente de fricción también se midió usando un dispositivo de microarañazos CSM comercializado por CSM Instruments. Se aplicó una fuerza constante de 1 N a una bola de acero inoxidable de 1 cm de diámetro que se movía a lo largo de una distancia de 2 cm con velocidad constante, realizándose treinta pases en total. El coeficiente de

fricción medido fue la relación entre la fuerza tangencial aplicada y la fuerza normal aplicada, fuerzas que se miden mediante sensores.

5 Las muestras también se sometieron a una prueba de fricción metálica en un dispositivo Linear Abraser 5750 de referencia (comercializado por Taber) con un limpiador plano de acero inoxidable, recorriendo el brazo que lleva la rasqueta 3,81 cm a una velocidad de 60 ciclos por minuto, con una fuerza de aplicación de 2 MPa. La prueba consistió en realizar movimientos de vaivén y en determinar el número de ciclos a partir de los cuales se observó un depósito de metal en la superficie, permitiendo esta prueba simular el movimiento de una cacerola en la superficie de una vitrocerámica, generando los movimientos de las cacerolas dos tipos de daños: arañazos en forma de depósitos metálicos resultantes de la cacerola, y deformación plástica o grietas o abrasiones de la vitrocerámica.

15 En estos ejemplos, se utilizaron pequeñas placas de 20 cm por 20 cm del mismo sustrato formadas por una vitrocerámica negra translúcida, comercializada con la referencia KeraBlack+ por Eurokera, presentando estas pequeñas placas una cara superior lisa y una cara inferior dotada de pasadores y un grosor de 4 mm.

20 Las pequeñas placas de vitrocerámica desnudas tenían una dureza de 7,5 GPa, obtuvieron un índice de rayabilidad de 4 y un coeficiente de fricción (contacto vitrocerámica/metal) de 0,3. Además, sobre la vitrocerámica desnuda, la rasqueta según la prueba de fricción realizada en el dispositivo Linear Abraser 5750 de referencia arañó la superficie en menos de aproximadamente veinte ciclos.

Sobre estas pequeñas placas, se depositaron diferentes capas de la siguiente manera, siendo depositada cada una de estas capas mediante pulverización catódica mejorada por magnetrón de CC pulsada a baja presión del orden de 2 µbar, con una densidad de potencia por unidad de área del objetivo inferior a 6 W/cm²:

25 - Sobre una primera serie de pequeñas placas se depositó un apilamiento según la invención, que comprendía una primera capa gruesa 1, con un grosor de 1200 nm y con una dureza de 20 GPa y con un módulo elástico de 200 GPa, de nitruro de silicio, y una segunda capa, con un grosor de 5 nm, de TiO_x con un coeficiente de fricción de 0,17.

30 Las pequeñas placas así revestidas tenían una dureza de 20 GPa, obtuvieron un índice de rayabilidad inferior a 0,7 y un coeficiente de fricción de 0,2. Además, sobre la vitrocerámica así revestida, la rasqueta según la prueba de fricción realizada en el dispositivo Linear Abraser 5750 de referencia arañó la superficie muy por encima de aproximadamente cien ciclos.

35 - Sobre una segunda serie de pequeñas placas se depositó un apilamiento según la invención, que comprendía una primera capa gruesa 1, con un grosor de 1200 nm y con una dureza de 20 GPa y con un módulo elástico de 200 GPa, de nitruro de silicio, y una segunda capa, con un grosor de 5 nm, de TiZrO_x con un coeficiente de fricción de 0,15.

40 Las pequeñas placas así revestidas tenían una dureza de 20 GPa, obtuvieron un índice de rayabilidad inferior a 0,4 y un coeficiente de fricción de 0,18. Además, sobre la vitrocerámica así revestida, la rasqueta según la prueba de fricción realizada en el dispositivo Linear Abraser 5750 de referencia arañó la superficie muy por encima de aproximadamente cien ciclos.

45 - Sobre una tercera serie de pequeñas placas se depositó un apilamiento según la invención, que comprendía una primera capa gruesa 1, con un grosor de 1200 nm y con una dureza de 14,5 GPa y con un módulo elástico de 140 GPa, de Si_xZr_yN₂ con una relación atómica de Zr con respecto a la suma Si + Zr, $y/(x + y)$, del 32 %, y una segunda capa, con un grosor de 5 nm, de TiO_x o de TiZrO_x con un coeficiente de fricción de 0,17 y 0,15, respectivamente.

50 Las pequeñas placas así revestidas tenían una dureza de 20 GPa, obtuvieron un índice de rayabilidad inferior a 1 y un coeficiente de fricción de 0,15 a 0,18. Además, sobre la vitrocerámica así revestida, la rasqueta según la prueba de fricción realizada en el dispositivo Linear Abraser 5750 de referencia arañó la superficie muy por encima de aproximadamente cien ciclos.

55 A modo de comparación:

- Sobre una cuarta serie de pequeñas placas se depositó una sola capa gruesa, con un grosor de 1200 nm, con una dureza de 20 GPa y un módulo elástico de 200 GPa, de nitruro de silicio.

60 Las pequeñas placas así revestidas tenían una dureza de 20 GPa, obtuvieron un índice de rayabilidad inferior a 0,5 pero un coeficiente de fricción de 0,4 (es decir, superior al de la vitrocerámica desnuda). Además, sobre la vitrocerámica así revestida, la rasqueta según la prueba de fricción realizada en el dispositivo Linear Abraser 5750 de referencia se abrasó en treinta ciclos por la capa de nitruro de silicio.

65 - Sobre una quinta serie de pequeñas placas se depositó una única capa fina, con un grosor de 5 nm, de TiO_x o TiZrO_x con un coeficiente de fricción de 0,17 y 0,15, respectivamente.

Las placas así revestidas tenían una dureza de 7,5 GPa, obtuvieron un índice de rayabilidad superior a 3 y un coeficiente de fricción de 0,18; además, sobre la vitrocerámica así revestida, la rasqueta según la prueba de fricción realizada en el dispositivo Linear Abraser 5750 de referencia arañó la superficie en menos de aproximadamente veinte ciclos.

5

- Sobre una sexta serie de pequeñas placas se depositó un apilamiento, que comprendía una primera capa gruesa 1, con un grosor de 1200 nm y con una dureza de 20 GPa y con un módulo elástico de 200 GPa, de nitruro de silicio, y una segunda capa, con un grosor de 15 nm (superior al grosor límite de la segunda capa según la invención), de $TiZrO_x$ con un coeficiente de fricción de 0,15.

10

Las pequeñas placas así revestidas tenían una dureza de 20 GPa, obtuvieron un índice de rayabilidad que aumentó de nuevo (en comparación con los apilamientos anteriores definidos según la invención, que no excedían de 1) hasta aproximadamente 2 (es decir, una resistencia a los arañazos mucho menor) y un coeficiente de fricción de 0,15.

15

Los ejemplos anteriores muestran que el apilamiento según la invención permite en particular obtener tanto una reducción considerable de los arañazos visibles como limitar considerablemente la aparición de coloraciones debidas a las acciones de fricción de los utensilios metálicos.

20

Diversas pruebas de limpieza sobre superficies con restos de café, leche, vinagre, salsa de tomate quemada, en condiciones de frío y calor, con diferentes productos domésticos (tales como los productos de la marca VitroClen de Reckitt Benckiser o un producto de limpieza para inducción y vitrocerámica de Kiraviv) también han demostrado que la vitrocerámica revestida con la capa seleccionada según la invención era fácil de limpiar y que la capa no se degradaba químicamente. Asimismo, esta capa no se deslaminó después de choques térmicos a 620 °C, ni mostró degradación después de 100 h a 580 °C.

25

Los artículos 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 encimeras, consolas, aparadores, islas centrales, y similares.

