

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 558**

51 Int. Cl.:

**C03C 8/14** (2006.01)

**C03C 10/00** (2006.01)

**C03C 8/04** (2006.01)

**C03C 17/04** (2006.01)

**C03C 3/093** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2014 PCT/FR2014/052630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15055953**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2014 E 14796822 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 3057911**

54 Título: **Artículo vitrocerámico y esmalte para su revestimiento**

30 Prioridad:

**18.10.2013 FR 1360184**

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

**05.04.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LECOMTE, EMMANUEL y  
VILATO, PABLO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 816 558 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 vitrocerámico y esmalte para su revestimiento

5 La presente invención se refiere a un artículo de vitrocerámica (también llamado "artículo vitrocerámico") destinado, por ejemplo, a cubrir o recibir elementos de calentamiento (como una placa de cocción, una puerta de horno, un inserto de chimenea, un cortafuegos, etc.), a un procedimiento para fabricar dicho artículo, y a una nueva composición de esmalte adaptada para su revestimiento. Por artículo vitrocerámico se entiende un artículo a base de un sustrato de vitrocerámica, estando provisto en caso dado dicho sustrato de revestimiento(s) o accesorio(s) o elementos suplementarios (decorativos o funcionales) necesarios para su uso final, pudiendo designar el artículo igualmente el sustrato vitrocerámico solo o provisto de revestimientos (por ejemplo una placa de cocción vitrocerámica decorada sola para su montaje posterior por un proveedor), o el mismo provisto de equipos suplementarios (por ejemplo, una placa de cocción provista también de su panel de control, sus elementos de calentamiento, etc.). Por "composición de esmalte adaptada para su revestimiento" se entiende principalmente "adaptada para el revestimiento del sustrato vitrocerámico que forma el artículo".

15 Existen múltiples productos de vitrocerámica de uso corriente, en particular placas de cocción de vitrocerámica, que tienen mucho éxito entre los amos de casa, los fabricantes de electrodomésticos y los usuarios. Este éxito se debe en particular al aspecto atractivo de estas placas y a su facilidad de limpieza.

20 Una vitrocerámica es originalmente un vidrio, llamado vidrio precursor (o vidrio madre o *green-glass*), cuya composición química específica permite provocar mediante tratamientos térmicos adaptados, denominados de ceramización, una cristalización controlada. Esta estructura específica parcialmente cristalizada confiere propiedades únicas a la vitrocerámica.

25 Actualmente existen diferentes tipos de placas de vitrocerámica, siendo cada variante el resultado de estudios específicos y de numerosos ensayos, teniendo en cuenta que es muy complicado hacer modificaciones en estas placas y/o en su procedimiento de fabricación sin arriesgarse a un efecto desfavorable en las propiedades buscadas: en particular, para poder ser utilizada como placa de cocción, una placa vitrocerámica ha de presentar en general una transmisión en las longitudes de onda de la región visible suficientemente bajas para ocultar al menos una parte de los elementos de calentamiento subyacentes en reposo y, al mismo tiempo, suficientemente altas para que, según proceda (calentamiento radiante, calentamiento por inducción, etc.), el usuario pueda detectar visualmente los elementos de calentamiento en funcionamiento por seguridad y/o pueda leer en caso dado los indicadores; también ha de presentar una transmisión elevada en las longitudes de onda de la región de infrarrojos, en particular en el caso de las placas de fogones radiantes. Además, las placas vitrocerámicas han de presentar una resistencia mecánica suficiente en función de lo exigido en su campo de utilización. En particular, para poder ser utilizadas como placas de cocción en el campo de los electrodomésticos, las placas vitrocerámicas han de presentar una resistencia suficiente (tal como se define, por ejemplo, según la norma EN 60335-2-6), en particular a la presión y a los golpes que se pueden producir (soporte y caída de utensilios, etc.), etc.

35 La solicitud de patente EP 0 879 801 A1 describe un artículo vitrocerámico, en particular una placa vitrocerámica, estando revestido dicho artículo con al menos una capa de un esmalte formado por una frita de vidrio sin plomo y sin cadmio.

40 Las placas de cocción actuales más extendidas son de color oscuro, en particular de color negro, pero también existen placas de aspecto más claro (en particular de color blanco, que presentan por ejemplo un empañamiento de al menos un 50% tal como se describe en la patente FR2766816), o incluso placas transparentes provistas de revestimientos opacificantes.

45 Entre los revestimientos (funcionales y/o decorativos) conocidos para las placas vitrocerámicas se encuentran tradicionalmente los esmaltes, a base de frita de vidrio y pigmentos, y determinadas pinturas resistentes a altas temperaturas, por ejemplo, a base de resinas de silicona (en particular a base de resinas alquídicas de silicona, etc.). Los esmaltes presentan en particular la ventaja de que se pueden depositar sobre el vidrio precursor (o vidrio madre o *green-glass*) antes de la ceramización y se pueden cocer durante la ceramización, y también presentan la ventaja de que pueden resistir altas temperaturas (lo que permite el uso de diferentes medios de calentamiento para la placa); sin embargo, pueden disminuir localmente la resistencia mecánica de las placas vitrocerámicas y se pueden descamar, en particular en caso de depósitos de gran espesor o en varias pasadas, además determinados colores uniformes son difíciles de obtener (en particular en una sola pasada), y la cocción de los esmaltes provoca a menudo la aparición de tonos no deseados (por ejemplo, marrones o grises en los esmaltes negros). En particular, utilizando esmaltes tradicionales es difícil obtener una decoración negra o blanca uniforme, sin tonos parásitos, en la superficie de las vitrocerámicas.

55 En lo que respecta a la pintura, ésta se puede aplicar en varias capas en caso necesario y puede presentar diversos colores; sin embargo, se ha de aplicar después de la ceramización y, por lo tanto, necesita una cocción suplementaria, y está limitada a las placas para fogones de inducción (que funcionan a temperaturas más bajas).

También existen revestimientos a base de capas reflectantes, que permiten en particular obtener, por yuxtaposición con capas de esmalte o de pintura, efectos de contrastes mate/brillante particularmente buscados por motivos

estéticos y funcionales (en concreto, estos contrastes permiten delimitar zonas); sin embargo, estos revestimientos son más caros porque requieren una instalación específica, en general están limitados a las placas para fogones de inducción, y su fabricación, efectuada en una reanudación después de la ceramización, es más compleja o delicada.

5 Los revestimientos existentes también se han desarrollado para las placas vitrocerámicas más extendidas hasta la fecha, siendo estas placas las placas llamadas "placas afinadas con arsénico" (es decir, obtenidas a partir de un vidrio madre que comprende óxido de arsénico, por ejemplo, en contenidos del orden de un 0,5% a un 1,5% en peso). No obstante, recientemente se han desarrollado nuevas formulaciones de sustratos vitrocerámicos que permiten un afinado sin arsénico (en particular con un contenido de óxido de arsénico nulo o inferior a un 0,1%), lo que implica una modificación de la interacción con los revestimientos posibles, en particular con el esmalte cocido, e igualmente requiere el desarrollo de nuevas soluciones o revestimientos que sean convenientes para todos estos sustratos, sea cual sea el agente de afinado de su vidrio madre.

10 El objetivo de la presente invención consistía en proporcionar nuevos artículos vitrocerámicos (en particular nuevas placas vitrocerámicas destinadas, por ejemplo, a cubrir o recibir elementos de calentamiento tales como placas de cocción), que amplíen la gama de los productos existentes mediante el desarrollo de un revestimiento adaptado a todo tipo de vitrocerámicas (en particular afinadas con arsénico o sin arsénico), permitiendo este revestimiento obtener, de forma económica, simple y eficaz, efectos o apariencias de colores inusuales o difíciles o complejos de obtener hasta la fecha (colores uniformes y/o contrastes, etc.), en concreto con fines funcionales, en particular de distinción de zonas, y/o estéticos, al mismo tiempo debilitando lo menos posible la vitrocerámica, y presentando este revestimiento además una buena resistencia (en particular mecánica, térmica y/o a la abrasión) y una buena durabilidad sobre el artículo revestido obtenido.

15 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un nuevo artículo (o sustrato o producto) vitrocerámico, tal como una placa, y a un nuevo esmalte para vitrocerámicas, estando dicho artículo revestido al menos en parte con al menos una capa de dicho esmalte, comprendiendo este esmalte una (o estando formado por una o a partir de una) frita de vidrio de la siguiente composición (expresada en porcentajes en peso de óxidos, estando los componentes normalmente en esta forma en las composiciones de esmalte):

25	SiO <sub>2</sub>	45 - 60% (es decir, de un 45 a un 60%), preferiblemente 50 - 58%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 22%, preferiblemente 15 - 19%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 22%, preferiblemente 15 - 19%
	Li <sub>2</sub> O	0 - 5%, preferiblemente > 0 - 5%
30	Na <sub>2</sub> O	0 - 2%
	K <sub>2</sub> O	> 2%
	CaO	0 - 4%, preferiblemente 0 - 2%
	MgO	0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%
	ZnO	0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%
35	BaO	0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%
	ZrO <sub>2</sub>	0 - 4%, preferiblemente 0 - 2%, en particular > 0 - 2%
	TiO <sub>2</sub>	0 - 1%, preferiblemente 0 - 0,5%

siendo la suma de los óxidos CaO + MgO + BaO + SrO + ZnO además inferior o igual a un 10%, preferiblemente de un 2 a un 8%.

40 La presente invención se refiere además a la frita (partícula de vidrio) con la composición arriba definida, que permite la elaboración del esmalte y del artículo mejorados según la invención, al esmalte así elaborado, cuya composición contiene (inicialmente) dicha frita, en particular el esmalte en la forma obtenida por cocción de dicha composición, y al artículo de vitrocerámica revestido (en particular sobre una parte de una cara) con dicho esmalte.

45 La presente invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de un artículo, en particular de una placa, según la invención, en el que la composición precedente se aplica, por ejemplo por serigrafía o chorro de esmalte, sobre el artículo de vidrio precursor (o vidrio madre o *green glass*) antes de la ceramización, siendo cocida dicha composición durante el ciclo de ceramización, y/o en el que la composición precedente se aplica, por ejemplo por serigrafía o chorro de esmalte, sobre el artículo vitrocerámico después de la ceramización, y después se cuece dicha composición.

50 La decoración obtenida después de la cocción del esmalte según la invención presenta un aspecto funcional y estético

innovador en función del color del sustrato utilizado y de su ángulo de observación; en particular, el artículo según la invención presenta en su o sus zonas de revestimiento con el esmalte seleccionado una coloración en continuidad con el color del sustrato (en particular una zona negra intensa para un sustrato vitrocerámico negro tradicional de apariencia negra intensa), fundiéndose esta coloración en caso dado (efecto tono sobre tono) con el color de la placa desde determinados ángulos de observación (por ejemplo observando a distancia o en la vertical del sustrato), ofreciendo el esmalte seleccionado al mismo tiempo y desde determinados ángulos de observación también un contraste (de tipo contraste mate o de efecto esmerilado con respecto al brillo de la placa en particular y/o una impresión de estructuración con respecto a la superficie del sustrato) con el resto de la placa, que permite destacar e identificar zonas (por ejemplo de control o indicación, o límites de zonas de calentamiento o logotipos) o en caso dado ocultar defectos de la placa.

Por consiguiente, el revestimiento obtenido presenta una apariencia inusual para los esmaltes, presentando al mismo tiempo las ventajas de los esmaltes; se puede cocer durante la ceramización y puede resistir altas temperaturas, lo que posibilita su utilización con diferentes medios de calentamiento que se pueden añadir al sustrato según la invención. Además, es conveniente a la vez para las vitrocerámicas tradicionales afinadas con arsénico y las afinadas sin arsénico, siendo el efecto y las ventajas obtenidas iguales en los dos casos. Por consiguiente, se adapta a todo tipo de vitrocerámicas y presenta una buena resistencia mecánica en todos los casos. En el resto de la descripción aparecerán igualmente otras ventajas.

Preferiblemente, el artículo de vitrocerámica según la invención consiste en una placa vitrocerámica destinada, por ejemplo, a cubrir o recibir al menos un elemento de calentamiento, en particular destinada a servir de placa de cocción o de pared (en particular de puerta o parte de puerta) de horno o de inserto de chimenea, o también de cortafuegos.

El artículo de la invención se puede basar en una vitrocerámica afinada con arsénico (es decir de (vidrio madre de) una composición que comprende del orden de un 0,5% a un 1,5% en peso de óxido de arsénico, o incluso entre un 0,2% y un 0,5% en peso de óxido de arsénico), o se puede basar en una vitrocerámica no afinada con arsénico (que presenta en particular un contenido de óxidos de arsénico (expresado en  $As_2O_3$ ) inferior a un 0,2%, en particular inferior a un 0,1%, en especial inferior o igual a 500 ppm, o incluso nulo).

El artículo según la invención se basa ventajosamente en una vitrocerámica de aspecto negro, por ejemplo, se basa en una vitrocerámica negra de transmisión luminosa débil, inferior a un 5% (tal como las placas comercializadas bajo el nombre Kerablack+ por la compañía Eurokera) revestida con la capa de esmalte según la invención. En particular se puede tratar de una vitrocerámica afinada con arsénico con una composición tal como se describe en la solicitud de patente EP0437228 o US5070045 o FR2657079, o de una vitrocerámica que presenta un contenido de óxidos de arsénico (expresado en  $As_2O_3$ ) inferior a un 0,2% (incluso inferior a un 0,1%, incluso inferior o igual a 500 ppm, incluso nulo), por ejemplo con una composición tal como se describe en la solicitud de patente WO 2012/156444 (estas vitrocerámicas son de aspecto negro, tienen una transmisión luminosa débil, en concreto inferior a un 5%, preferiblemente comprendida entre un 0,8% y un 2%, y están afinadas con estaño).

El artículo según la invención también puede ser de color claro, a base de una vitrocerámica transparente (tal como las placas comercializadas bajo el nombre KeraLite por las compañías Eurokera y Keraglass) o traslúcida (tal como las placas comercializadas bajo el nombre Kerawhite, KeraWhite TC, Kerabiscuit o Keravanilla por la compañía Eurokera), revestida con la capa de esmalte según la invención.

La composición de esmalte según la invención definida más adelante se explicará a continuación con mayor precisión. En esta composición, los márgenes definidos para cada uno de los componentes son primordiales para la obtención de las propiedades y aspectos buscados. El respeto de los márgenes de la composición también permite garantizar la elaboración de la frita a alta temperatura, la resistencia mecánica y la durabilidad química, etc.

Esta composición de esmalte presenta un índice de refracción cercano al de las vitrocerámicas sobre las que se deposita, siendo la diferencia entre los dos índices (el de la vitrocerámica y el del esmalte obtenido por cocción) preferiblemente inferior a 0,05 (en valor absoluto) y en particular inferior a 0,02, en especial con el fin de obtener la apariencia buscada. La frita de la composición de esmalte presenta además un punto de ablandamiento bajo, en particular inferior a 800 °C, lo que permite una buena cobertura del esmalte sobre la superficie de la vitrocerámica durante la ceramización (generalmente a temperaturas entre 900 y 1.000 °C). En particular, el contenido de  $B_2O_3$  en la composición de la frita/del esmalte permite en especial alcanzar el punto de ablandamiento buscado evitando que se puedan producir niveles elevados de efectos de irisación no deseables, presentando este compuesto además un escaso impacto en el índice de refracción, contribuyendo el contenido de  $K_2O$  también a disminuir el punto de ablandamiento de la frita, al mismo tiempo con un contenido de  $TiO_2$  limitado, en particular para evitar la aparición de tonos azulados.

Además de los componentes arriba mencionados, la composición de la frita puede contener en caso dado otros componentes (por ejemplo  $SrO$ ,  $Fe_2O_3$ , etc., en particular en forma de trazas vinculadas al grado de pureza de las materias primas) en una cantidad limitada (por ejemplo, inferior a un 0,1%, incluso inferior a un 0,05%, en particular en el caso del  $Fe_2O_3$ ) en la medida en que estos componentes no comprometan las propiedades buscadas, estando la composición además ventajosamente exenta de metales tóxicos tales como el plomo, el mercurio, el cadmio y el cromo hexavalente.

Además de la frita de vidrio (o partículas de vidrio) de la composición anteriormente explicada, el esmalte según la invención también puede incluir otros componentes. Recordemos que los esmaltes están formados generalmente (antes de la aplicación sobre el sustrato y la cocción) por un polvo que comprende una frita de vidrio (que debe formar la matriz vítrea) y pigmentos (en particular como colorantes), estando basados la frita y los pigmentos en óxidos metálicos, y por un medio o "vehículo" que permite la aplicación y adhesión previa del esmalte sobre un sustrato, estando destinado este medio a ser eliminado a más tardar durante la cocción del esmalte.

Por lo tanto, el esmalte puede comprender pigmentos, pudiendo seleccionarse estos pigmentos entre los compuestos que contienen 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, etc. Por ejemplo, se puede añadir a la frita un pigmento negro formado por una mezcla de óxidos de hierro, cromo, cobalto y níquel (espinelas Co-Cr-Fe-Ni, tal como la comercializada por la compañía Ferro bajo la referencia 240137), o formado por una mezcla de óxidos de cromo y cobre (espinelas Cr-Cu), o a base de  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y/o  $CoO$ , etc.

Sin embargo, de forma ventajosa, el esmalte según la invención está formado generalmente por la frita de vidrio sola (además del medio inicialmente presente en caso dado), es decir, sin adición de pigmentos. Dicho de otro modo, por regla general y ventajosamente, el esmalte según la invención carece de pigmentos (añadidos a la frita), siendo esta adición de pigmentos a la frita innecesaria, o incluso perjudicial para el objetivo buscado en la presente invención. Si se añaden pigmentos a la frita, los contenidos de dichos pigmentos son preferiblemente inferiores a un 5% en peso del conjunto de frita(s)/pigmento(s) de esmalte, en particular para no generar tonos parásitos.

La frita de vidrio (y los pigmentos eventuales) se presenta(n) generalmente en forma de polvo antes de ponerla/ponerlos en suspensión en un medio. La granulometría de la frita de vidrio (y de los pigmentos eventuales) en forma de polvo se elige preferiblemente de modo que al menos un 90% en peso de las partículas que forman el polvo presente un diámetro inferior a  $15\ \mu m$  (es decir, de modo que (las partículas de) la frita y los pigmentos eventuales presente(n) un  $D_{90}$  inferior a  $15\ \mu m$ ), por ejemplo del orden de  $9-14\ \mu m$ , incluso un diámetro más pequeño, en particular inferior a  $4\ \mu m$ .

La frita de la composición según la invención se obtiene convencionalmente mediante fusión a alta temperatura (más de  $1.000\ ^\circ C$ ) de una mezcla de materias primas (naturales o sintéticas) apropiadas. A continuación, la frita se tritura (generalmente en un disolvente, tal como etanol, que después se evapora) en forma de polvo, y eventualmente se añaden pigmentos (antes y/o después de la o las trituraciones). La mezcla pulverulenta obtenida (y que presenta, después de la o las trituraciones y/o de otro(s) tratamiento(s) apropiado(s), partículas que presentan un diámetro medio  $D_{90}$  inferior a  $15\ \mu m$ ), en caso dado después de la evaporación del disolvente de trituración, se pone a continuación en suspensión en un medio con el fin de obtener una composición (pasta) apta para depositarla sobre un sustrato.

La composición de esmaltes según la invención en su forma lista para el depósito también comprende generalmente un medio que permite ajustar la viscosidad deseada para la aplicación sobre el sustrato y que permite la unión con el sustrato. Este medio, elegido para asegurar una buena suspensión de las partículas de las fritas y pigmentos eventuales y que se debe consumir a más tardar durante la cocción del esmalte, puede consistir en cualquier medio o aglutinante orgánico habitualmente utilizado en las composiciones de esmalte tradicionales y en particular puede comprender disolventes, diluyentes, aceites tales como aceites de pino y otros aceites vegetales, resinas tales como resinas acrílicas, fracciones de petróleo, materias filmógenas tales como materias celulósicas, etc. La composición de medio en la composición lista para ser depositada está comprendida preferiblemente entre un 40% y un 60% en peso de dicha composición, preferiblemente entre un 45% y un 55% en peso.

Por lo tanto, antes del depósito sobre un artículo, tal como una placa, la composición de esmalte se presenta generalmente en forma de una mezcla estable líquido-sólido, de consistencia pastosa y con una viscosidad adaptada al procedimiento de depósito (en particular por serigrafía).

La capa de esmalte depositada sobre el artículo o sustrato, en particular la placa, según la invención cubre una o varias zonas de la superficie de la placa (generalmente sobre la cara superior o visible en caso de una placa, en particular de cocción) y permite un contraste con las partes no cubiertas de la placa tal como se ha explicado anteriormente.

La luminancia  $L^*$  del esmalte es cercana a la de la vitrocerámica sobre la que está depositada, en particular debido a la transparencia del esmalte, siendo la diferencia entre las luminancias (la de la vitrocerámica y la del esmalte obtenido por cocción) preferiblemente inferior a 1 (en valor absoluto) con el fin de obtener en particular la apariencia buscada, que en concreto da la impresión de que la superficie de la vitrocerámica está estructurada, pareciendo que el esmalte y la vitrocerámica están formadas por un mismo material. Las coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  en reflexión se miden con ayuda de un colorímetro comercializado por la compañía X-rite bajo la referencia x-rite color17.

Además, el brillo B del esmalte definido según la invención es mayor que el de un esmalte estándar que incorpora un contenido mayor de pigmentos (por ejemplo, del orden de un 30%), siendo este brillo en particular superior a 50, preferiblemente superior a 60, y que aumenta con los contenidos de  $Al_2O_3$  y/o  $B_2O_3$  más elevados. El brillo se mide bajo un ángulo de  $0^\circ$  (produciéndose la iluminación a  $45^\circ$ ) con un aparato comercializado por la compañía Byk bajo la referencia Byk Spectro Guide (estando comprendida la gama de brillo medible entre 0 y 100, siendo obtenido el 100

con un patrón negro comercializado por la compañía Byk bajo la referencia 6840).

5 El espesor de la capa de esmalte después de la cocción (independientemente de que la cocción se realice durante la ceramización después del depósito sobre el vidrio precursor o en una reanudación después del depósito sobre la vitrocerámica, tal como se explica posteriormente) es preferiblemente de 2  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ , en particular de 2 a 3  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, del orden de 2,5  $\mu\text{m}$ , siendo el espesor de la vitrocerámica por ejemplo del orden de 3 - 4 mm en el caso de una placa de cocción.

10 Tal como se ha indicado anteriormente, el revestimiento obtenido presenta las ventajas de los esmaltes, haciendo al mismo tiempo posible una coloración uniforme sobre el sustrato vitrocerámico y/o combinada con el sustrato y persistente en la cocción (por ejemplo, una coloración negra intensa sobre el sustrato vitrocerámico o un aspecto traslúcido y/o esmerilado muy poco tintado sobre un sustrato vitrocerámico blanco) y, según el ángulo de observación, un efecto de contraste con respecto al resto del sustrato que puede destacar zonas particulares o conseguir un efecto estético particular y/u ocultar defectos del sustrato.

15 El esmalte seleccionado según la invención y el artículo revestido con este esmalte también presentan una buena resistencia térmica compatible con la utilización de diversos tipos de calentamientos, resisten el rayado, la abrasión y los choques térmicos, presentan una buena resistencia al envejecimiento y suficiente resistencia mecánica. Desde el punto de vista del procedimiento, la composición depositada no se diferencia de un esmalte clásico y es totalmente compatible con las líneas de producción existentes, en particular se puede aplicar mediante serigrafía utilizando telas y máquinas de serigrafía habituales. Con respecto a las capas delgadas depositadas por magnetrón, es más económica y, siendo eléctricamente aislante, puede ser utilizada sin ajuste particular con los botones táctiles más frecuentes de principio capacitivo. Además, es compatible con todos los tipos de calentamiento (en particular soporta temperaturas elevadas, y es adecuada para los campos magnéticos de las bobinas de inducción, etc.), a diferencia de las pinturas y en caso dado las capas por magnetrón, generalmente reservadas a determinados tipos de calentamiento. En caso dado también se puede depositar sobre toda la zona de la placa.

25 Como ya se ha mencionado, la presente invención también se refiere al procedimiento de fabricación de los artículos, en particular de las placas, según la invención, en el que la composición de esmalte según la invención se aplica, preferiblemente por serigrafía, sobre el artículo de vidrio precursor (o vidrio madre o *green glass*) antes de la ceramización, siendo cocida dicha composición durante el ciclo de ceramización, y/o en los que dicha composición se aplica, preferiblemente por serigrafía, sobre el artículo vitrocerámico después de la ceramización, y después se cuece dicha composición.

30 Cuando la cocción del esmalte se efectúa en una reanudación (después de la ceramización, designándose este modo operativo también como procedimiento con recocido), dicha cocción se puede llevar a cabo en particular a una temperatura elegida por ejemplo dentro de la gama de temperaturas en las que se observa una buena cobertura del esmalte, estando situada esta gama de temperaturas en particular entre 700 y 900  $^{\circ}\text{C}$  en el caso de los esmaltes según la invención, siendo esta temperatura en caso dado aproximadamente de 250  $^{\circ}\text{C}$  a 300  $^{\circ}\text{C}$  superior con respecto a la temperatura de ablandamiento dilatométrico del esmalte (o más concretamente del vidrio/de la frita de vidrio que forma el esmalte).

40 Cabe recordar que la fabricación de las placas vitrocerámicas se realiza generalmente de la siguiente manera: en un horno de fusión se funde el vidrio de la composición elegida para formar la vitrocerámica, después se lamina el vidrio fundido en una banda u hoja estándar haciendo pasar el vidrio fundido entre los rodillos de laminación, y la banda de vidrio se corta a las dimensiones deseadas. A continuación, las bandas así cortadas se ceramizan de forma conocida en sí, consistiendo la ceramización en cocer las placas siguiendo el perfil térmico elegido para transformar el vidrio en el material policristalino denominado "vitrocerámica", cuyo coeficiente de dilatación es nulo o casi nulo y que resiste un choque térmico que puede llegar hasta 700  $^{\circ}\text{C}$ . La ceramización comprende generalmente una etapa de elevación progresiva de la temperatura hasta el dominio de nucleación, generalmente situado cerca del dominio de transformación del vidrio, una etapa de paso del intervalo de nucleación de varios minutos, una nueva elevación progresiva de la temperatura hasta la temperatura del intervalo de ceramización, el mantenimiento de la temperatura del intervalo de ceramización durante varios minutos, y después un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente. En caso dado, el procedimiento también comprende una operación de corte (generalmente antes de la ceramización), por ejemplo, por chorro de agua, trazado mecánico con la moleta, etc., seguida por una operación de conformación (pulido, biselado...).

55 En el procedimiento según la invención, la composición anteriormente descrita se deposita bien sobre el artículo de vidrio precursor, bien sobre el artículo de vitrocerámica obtenido después de la ceramización, generalmente en forma de una pasta, realizándose el depósito de la capa de composición preferiblemente mediante serigrafía (no obstante, pudiendo realizarse el depósito mediante otro método en caso necesario), y siendo el espesor de la capa depositada (o película húmeda) por ejemplo del orden de unas micras (en particular menor o igual a 8  $\mu\text{m}$ , y generalmente menor o igual a 6  $\mu\text{m}$ ). Después del depósito de la composición, el artículo revestido generalmente se seca (por ejemplo por infrarrojos o en estufa), por regla general a temperaturas del orden de 100-150  $^{\circ}\text{C}$ , para evaporar el disolvente (medio), fijar el revestimiento y permitir la manipulación del artículo, con lo que se obtiene un revestimiento secado, después, según el caso, se somete a un ciclo de ceramización tradicional a alta temperatura (tal como se ha mencionado en particular anteriormente), estando acompañada la cocción de la capa con la transformación del sustrato, o se somete

a un (re)cocido a una temperatura que permite una buena cobertura del esmalte, tal como se ha explicado anteriormente, siendo adaptado el tiempo de cocción en función de la temperatura elegida (por ejemplo aumentado si se elige una temperatura más baja), presentando el revestimiento obtenido entonces un espesor generalmente del orden de unas micras (por regla general entre 2 y 4  $\mu\text{m}$ , en particular de 2 a 3  $\mu\text{m}$ ).

- 5 Cuando el artículo según la invención consiste en una placa, dicha placa puede comprender en caso dado relieves y/o huecos y/o puede estar provista de (o asociada con) elemento(s) funcional(es) o de decoración suplementario(s) (marco, conector(es), cable(s), elemento(s) de control, indicadores, por ejemplo de diodos electroluminiscentes denominados "de 7 segmentos" o de cristales líquidos, panel de control electrónico de botones táctiles e indicación digital, etc.). La placa según la invención se puede montar sobre un aparato, en cuyo interior están dispuestos el o los  
10 elementos de calentamiento, en caso dado sin complejo intermedio destinado a ocultar el interior del aparato a la vista del usuario.

- La invención también se refiere a los aparatos (o dispositivos) de cocción y/o de mantenimiento a alta temperatura que incluyen al menos un sustrato (tal como una placa o puerta) según la invención (por ejemplo, cocinas, encimeras de cocción encastrables, hornos, etc.). La invención también abarca tanto aparatos de cocción que incluyen una sola  
15 placa como aparatos que incluyen varias placas, siendo cada una de estas placas en caso dado de un solo fuego o de múltiples fuegos. Por el término "fuego" se entiende un lugar de cocción. La invención también se refiere a aparatos de cocción mixtos en los que las placas de cocción incluyen varios tipos de fuegos. Además, la invención no está limitada a la fabricación de placas de cocción para cocinas o encimeras de cocción. Las placas fabricadas conforme a la invención también pueden consistir, como se ha precisado anteriormente, en otras placas (insertos de chimeneas,  
20 cortafuegos, etc.) que tengan que presentar una alta insensibilidad a las variaciones de temperatura.

Los siguientes ejemplos ilustran los resultados obtenidos con los artículos vitrocerámicos y esmaltes según la presente invención (ejemplos 1 a 4) en comparación con un ejemplo de referencia basado en artículos vitrocerámicos y esmaltes anteriores diferentes.

- 25 En estos ejemplos se fabrica una placa vitrocerámica en la que una cara es lisa (la que debe recibir la capa de esmalte en forma de motivos aleatorios milimétricos) y la otra presenta picos (del orden de 40-120  $\mu\text{m}$  de altura y con circunferencia elíptica de 1,65/1,5 mm) repartidos regularmente, a partir de un vidrio no afinado con arsénico que tiene una composición según la solicitud WO2012156444.

Este vidrio se funde a temperaturas alrededor de 1.600-1.750  $^{\circ}\text{C}$ , en una cantidad tal que se pueda laminar una banda de vidrio, banda en la que se recortan placas de vidrio con unas dimensiones finales de 50 cm x 60 cm x 0,4 cm.

- 30 Las placas se revisten por serigrafía sobre una parte de su cara superior con una composición de esmalte estable para impresión serigráfica (a base de un polvo con una composición precisada en cada ejemplo, estando el polvo empastado en un medio a base de resina acrílica y aceite de pino comercializado bajo la referencia MX54 por la compañía Ferro para depositarlo sobre la placa, y consumiéndose dicho medio a más tardar durante la cocción del esmalte) con ayuda de telas habituales de poliéster o poliamida, y después se secan a temperaturas alrededor de 100-150  $^{\circ}\text{C}$ .  
35 A continuación, las placas (*green glass* o vidrio madre) revestidas de esmalte se ceramizan sobre placas cerámicas de acuerdo con un ciclo tal como se describe en la solicitud de patente WO2012156444 (vitrocerámicas no afinadas con arsénico/vitrocerámicas afinadas con estaño).

- Se obtienen placas vitrocerámicas revestidas con una capa de esmalte, por un lado, siendo el espesor de la capa de esmalte después de la cocción del orden de 2-3  $\mu\text{m}$ . El lado no revestido de la placa es de color negro y presenta las  
40 siguientes coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ :  $L^* = 24,65$ ,  $a^* = 0,5$  y  $b^* = -0,1$ . Su brillo B es de 90,9.

Ejemplo de referencia:

- En este ejemplo de referencia, el esmalte utilizado es un esmalte tradicional a base de un polvo que comprende un 100% en peso de una frita de vidrio con la siguiente composición:  $\text{SiO}_2$ : 54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 16,8%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 17,9%;  $\text{Li}_2\text{O}$ : 2,85%;  
45  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,5%;  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,2%;  $\text{CaO}$ : 0,5%;  $\text{MgO}$ : 0,3%;  $\text{ZnO}$ : 1,3%;  $\text{BaO}$ : 2,1%;  $\text{ZrO}_2$ : 1,1%;  $\text{TiO}_2$ : 2,5%. Las partículas de la frita presentan un D90 de 11,4 y la diferencia entre el índice de refracción de la vitrocerámica y el del esmalte es de 0,057 en valor absoluto, siendo considerados los índices de refracción a una longitud de onda de 590 nm. El revestimiento esmaltado obtenido después de la cocción durante la ceramización es negro con un tono azulado y presenta las siguientes coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ :  $L^* = 27,4$ ,  $a^* = 0,38$  y  $b^* = 1,97$  (valor característico de una apariencia azulada). Además, este revestimiento es poco brillante, siendo el brillo de 47.

- 50 Ejemplo 1:

- En este primer ejemplo según la invención, el esmalte utilizado es un esmalte a base de un polvo que comprende un 100% en peso de una frita de vidrio con la siguiente composición:  $\text{SiO}_2$ : 48,3%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 20,9%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 17,5%;  $\text{Li}_2\text{O}$ : 2,7%;  
55  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,6%;  $\text{K}_2\text{O}$ : 3,0%;  $\text{CaO}$ : 1,1%;  $\text{MgO}$ : 1,7%;  $\text{ZnO}$ : 1,5%;  $\text{BaO}$ : 1,8%;  $\text{ZrO}_2$ : 0,7%;  $\text{TiO}_2$ : 0,3%. Las partículas de la frita presentan un D90 de aproximadamente 10,1  $\mu\text{m}$  y la diferencia entre el índice de refracción de la vitrocerámica y el del esmalte es inferior a 0,02 en valor absoluto, siendo considerados los índices de refracción a una longitud de onda de 590 nm. El revestimiento esmaltado obtenido después de la cocción es negro intenso y presenta las siguientes

coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ :  $L^* = 25,12$  (cercano a la luminancia de la placa),  $a^* = 0,39$  (cercano al de la vitrocerámica) y  $b^* = -0,31$  (cercano al de la vitrocerámica). Además, este esmalte es más brillante que un esmalte tradicional, siendo su brillo de 69,7. El esmalte presenta un aspecto fundido con la placa vitrocerámica sobre la que está depositado o un contraste con respecto al resto de la placa según el ángulo de observación.

#### 5 Ejemplo 2:

En este segundo ejemplo según la invención, el esmalte utilizado es un esmalte a base de un polvo que comprende un 100% en peso de una frita de vidrio con la siguiente composición:  $\text{SiO}_2$ : 47,6%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 17,2%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 21,6%;  $\text{Li}_2\text{O}$ : 2,9%;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,5%;  $\text{K}_2\text{O}$ : 3,0%;  $\text{CaO}$ : 1,2%;  $\text{MgO}$ : 1,7%;  $\text{ZnO}$ : 1,6%;  $\text{BaO}$ : 1,8%;  $\text{ZrO}_2$ : 0,7%;  $\text{TiO}_2$ : 0,3%. Las partículas de la frita presentan un D90 de aproximadamente  $10,1 \mu\text{m}$  y la diferencia entre el índice de refracción de la vitrocerámica y el del esmalte es inferior a 0,02 en valor absoluto, siendo considerados los índices de refracción a una longitud de onda de 590 nm. El revestimiento esmaltado obtenido después de la cocción es negro intenso y presenta las siguientes coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ :  $L^* = 24,81$  (muy cercano a la luminancia de la placa),  $a^* = 0,59$  (muy cercano al de la vitrocerámica) y  $b^* = -0,07$  (muy cercano al de la vitrocerámica). Además, este esmalte es mucho más brillante que un esmalte tradicional, siendo su brillo de 79,7. El esmalte presenta un aspecto fundido con la placa vitrocerámica sobre la que está depositado o un contraste con respecto al resto de la placa según el ángulo de observación.

#### Ejemplo 3:

En este ejemplo según la invención, el esmalte utilizado es un esmalte a base de un polvo que comprende un 100% en peso de una frita de vidrio con la siguiente composición:  $\text{SiO}_2$ : 55%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 17,1%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 17,1%;  $\text{Li}_2\text{O}$ : 2,8%;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,5%;  $\text{K}_2\text{O}$ : 2,3%;  $\text{CaO}$ : 0,5%;  $\text{MgO}$ : 0,3%;  $\text{ZnO}$ : 1,3%;  $\text{BaO}$ : 2,2%;  $\text{ZrO}_2$ : 1,1%. Las partículas de la frita presentan un D90 de  $11,8 \mu\text{m}$  y la diferencia entre el índice de refracción de la vitrocerámica y el del esmalte es de 0,017 en valor absoluto, siendo considerados los índices de refracción a una longitud de onda de 590 nm. El revestimiento esmaltado obtenido después de la cocción es negro intenso y presenta las siguientes coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ :  $L^* = 24,47$  (muy cercano a la luminancia de la placa),  $a^* = 0,56$  (muy cercano al de la vitrocerámica) y  $b^* = -0,48$  (muy cercano al de la vitrocerámica). Además, este esmalte es más brillante que un esmalte tradicional, siendo su brillo de 66,4. El esmalte presenta un aspecto fundido con la placa vitrocerámica sobre la que está depositado o un contraste con respecto al resto de la placa según el ángulo de observación. En particular, si está depositado sobre la placa en forma de líneas paralelas de 0,5 - 0,6 mm de espesor y separadas entre sí 0,8 - 0,9 mm, el observador distingue, según la distancia a la que esté situado, las líneas y/o una zona mate con respecto a las zonas no revestidas, o un aspecto unificado. Este esmalte es particularmente ventajoso, ya que además permite una mejor cobertura de la vitrocerámica que el esmalte del ejemplo 1 y presenta una mayor resistencia química que el esmalte según el ejemplo 2.

#### Ejemplo 4:

En este ejemplo según la invención, el esmalte utilizado es un esmalte a base de un polvo que comprende un 100% en peso de una frita de vidrio con la siguiente composición:  $\text{SiO}_2$ : 51,9%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 17%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 17,7%;  $\text{Li}_2\text{O}$ : 2,7%;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,6%;  $\text{K}_2\text{O}$ : 3%;  $\text{CaO}$ : 1,1%;  $\text{MgO}$ : 1,7%;  $\text{ZnO}$ : 1,5%;  $\text{BaO}$ : 1,8%;  $\text{ZrO}_2$ : 0,7%;  $\text{TiO}_2$ : 0,3%. Las partículas de la frita presentan un D90 de  $11,5 \mu\text{m}$  y la diferencia entre el índice de refracción de la vitrocerámica y el del esmalte es inferior a 0,02 en valor absoluto, siendo considerados los índices de refracción a una longitud de onda de 590 nm. El revestimiento esmaltado obtenido después de la cocción es negro intenso y presenta las siguientes coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ :  $L^* = 24,35$  (muy cercano a la luminancia de la placa),  $a^* = 0,48$  (muy cercano al de la vitrocerámica) y  $b^* = -0,34$  (muy cercano al de la vitrocerámica). Además, este esmalte es más brillante que un esmalte tradicional, siendo su brillo de 62,1. El esmalte presenta un aspecto fundido con la placa vitrocerámica sobre la que está depositado o un contraste con respecto al resto de la placa según el ángulo de observación. Este esmalte es particularmente ventajoso, ya que además permite una mejor cobertura de la vitrocerámica que el esmalte del ejemplo 1 y presenta una mayor resistencia química que el esmalte según el ejemplo 2.

45 Las placas según la invención se pueden utilizar en particular con ventajas para realizar una nueva gama de placas de cocción para cocinas o encimeras de cocción, o para realizar elementos de pared o paredes (por ejemplo, puertas) de hornos, o para realizar insertos de chimenea o cortafuegos.

**REIVINDICACIONES**

1. Artículo vitrocerámico, en particular placa vitrocerámica destinada por ejemplo a cubrir o recibir al menos un elemento de calentamiento, estando dicho artículo revestido al menos en parte con al menos una capa de un esmalte formado por una frita de vidrio de la siguiente composición, estando expresadas las proporciones en porcentajes en peso:
- |    |                                |  |
|----|--------------------------------|--|
| 5  | SiO <sub>2</sub>               | 45 - 60%, preferiblemente 50 - 58%                     |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12 - 22%, preferiblemente 15 - 19%                     |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 12 - 22%, preferiblemente 15 - 19%                     |
|    | Li <sub>2</sub> O              | 0 - 5%, preferiblemente > 0 - 5%                       |
| 10 | Na <sub>2</sub> O              | 0 - 2%   |
|    | K <sub>2</sub> O               | > 2%   |
|    | CaO                            | 0 - 4%, preferiblemente 0 - 2%                         |
|    | MgO                            | 0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%                       |
|    | ZnO                            | 0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%                       |
| 15 | BaO                            | 0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%                       |
|    | ZrO <sub>2</sub>               | 0 - 4%, preferiblemente 0 - 2%, en particular > 0 - 2% |
|    | TiO <sub>2</sub>               | 0 - 1%, preferiblemente 0 - 0,5%                       |
- siendo la suma de los óxidos CaO + MgO + BaO + SrO + ZnO además inferior o igual a un 10%, preferiblemente de un 2 a un 8%.
- 20 2. Artículo vitrocerámico según la reivindicación 1, caracterizado por que el esmalte incluye un contenido de pigmentos inferior a un 5% en peso, y ventajosamente carece de pigmentos añadidos a la frita.
3. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la diferencia entre el índice de refracción del esmalte y el de la vitrocerámica es inferior a 0,05, y en particular inferior a 0,02.
- 25 4. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que presenta un punto de ablandamiento inferior a 800 °C.
5. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la diferencia entre la luminancia del esmalte y la de la vitrocerámica es inferior a 1.
6. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el brillo B del esmalte es superior a 50, preferiblemente superior a 60.
- 30 7. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la granulometría de la frita, y de los pigmentos eventuales, en forma de polvo se elige de modo que al menos un 90% en peso de las partículas que forman el polvo presenten un diámetro inferior a 15 µm, por ejemplo, del orden de 9-14 µm, incluso un diámetro más pequeño, en particular inferior a 4 µm.
- 35 8. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el espesor de la capa de esmalte es de 2 µm a 4 µm, en particular de 2 a 3 µm.
9. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el artículo está formado por una vitrocerámica que comprende menos de un 0,2% en peso, preferiblemente menos de un 0,1% en peso, de óxidos de arsénico.
- 40 10. Composición de esmalte para un artículo vitrocerámico, formada por una frita de vidrio de la siguiente composición, estando expresadas las proporciones en porcentajes en peso:
- |  |                                |                                    |
|--|--------------------------------|------------------------------------|
|  | SiO <sub>2</sub>               | 45 - 60%, preferiblemente 50 - 58% |
|  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12 - 22%, preferiblemente 15 - 19% |
|  | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 12 - 22%, preferiblemente 15 - 19% |
|  | Li <sub>2</sub> O              | 0 - 5%, preferiblemente > 0 - 5%   |

## ES 2 816 558 T3

	Na <sub>2</sub> O	0 - 2%
	K <sub>2</sub> O	> 2%
	CaO	0 - 4%, preferiblemente 0 - 2%
	MgO	0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%
5	ZnO	0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%
	BaO	0 - 4%, preferiblemente > 0 - 4%
	ZrO <sub>2</sub>	0 - 4%, preferiblemente 0 - 2%, en particular > 0 - 2%
	TiO <sub>2</sub>	0 - 1%, preferiblemente 0 - 0,5%

10 siendo la suma de los óxidos CaO + MgO + BaO + SrO + ZnO además inferior o igual a un 10%, preferiblemente de un 2 a un 8%.

11. Composición de esmalte según la reivindicación 10, caracterizado por que el esmalte incluye un contenido de pigmentos inferior a un 5% en peso, y ventajosamente carece de pigmentos añadidos a la frita.

15 12. Procedimiento de fabricación de un artículo vitrocerámico, en particular según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la composición según una de las reivindicaciones 10 u 11 se aplica sobre el artículo de vidrio precursor antes de la ceramización, siendo cocida dicha composición durante el ciclo de ceramización, y/o en el que dicha composición se aplica sobre el artículo vitrocerámico después de la ceramización, y después se cuece dicha composición.

13. Dispositivo de cocción y/o de mantenimiento a alta temperatura, que comprende una placa vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 9 y uno o varios elementos de calentamiento.