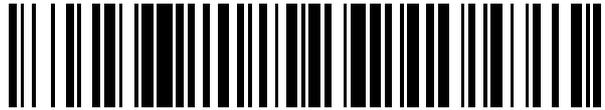


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 453**

51 Int. Cl.:

C03C 3/089 (2006.01)

C03C 3/091 (2006.01)

C03C 8/02 (2006.01)

C03C 8/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2010 PCT/FR2010/052683**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11083231**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10801661 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 2521698**

54 Título: **Composición de esmalte para vitrocerámica**

30 Prioridad:

05.01.2010 FR 1050031

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

21.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHOPINET, MARIE-HÉLÈNE;
HILLERS, MAIKE;
FAILLAT, CAROLINE y
VILATO, PABLO**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 820 453 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

Composición de esmalte para vitrocerámica

5 La presente invención se refiere a una composición de esmalte con alto contenido de óxido de boro, destinada a recubrir en particular un vidrio de un inserto de chimenea; la presente invención también se refiere a un procedimiento de aplicación de dicho esmalte sobre un sustrato de vidrio por serigrafía y a una placa de vitrocerámica recubierta de dicho esmalte.

10 Las chimeneas con insertos permiten conseguir rendimientos térmicos muy superiores a los de las chimeneas clásicas de hogar abierto. Estas chimeneas con panel acristalado tienen en la actualidad un importante desarrollo, y los fabricantes están investigando numerosas soluciones estéticas para poder integrar armoniosamente los diferentes modelos en las viviendas. Los insertos están hechos, preferiblemente, con vidrios de bajo coeficiente de dilatación térmica, idealmente una placa de vitrocerámica de tipo $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (habitualmente denominada LAS), cuyo coeficiente de dilatación es globalmente cero o muy bajo (el valor absoluto del coeficiente de dilatación es de forma típica inferior o igual a $15 \cdot 10^{-7}/\text{K}$, incluso, $5 \cdot 10^{-7}/\text{K}$).

20 Una solución seleccionada para integrar lo mejor posible los insertos en la decoración es recubrirlas, total o parcialmente, con un esmalte de bajo espesor. El esmalte puede servir de forma ventajosa para ocultar elementos tales como las juntas de silicona utilizadas para ensamblar las diversas piezas en los paneles de los insertos. También puede servir para simular un efecto de pantalla de televisión cuando se diseña un marco que recubre, por ejemplo, los bordes de un panel de un inserto en la parte frontal de una chimenea.

25 Los esmaltes conocidos del estado de la técnica son inadecuados para dicho uso en una vitrocerámica, ya que contienen metales tóxicos tales como el óxido de plomo PbO , y/o porque no tienen una opacidad o un color conveniente para producir el efecto estético buscado. Idealmente, para dicha aplicación sobre un vidrio de un inserto de chimenea, se busca obtener un esmalte negro opaco, preferiblemente con buenas propiedades ópticas, en concreto en términos de opacidad (medida por transmisión luminosa TLD65 o como diferencia de color ΔE^*), y de color (medido por medición del color CIELAB). Además, el esmalte también debe poder depositarse con facilidad, en particular por pulverización en seco, lo que permite obtener una capa fina, de forma ventajosa de 1 a 6 micrómetros, sin contracción (agrietamiento). Los esmaltes deben comprender una frita de vidrio compatible concretamente con un depósito de muy poco espesor, y que pueda permitir un contenido de pigmento(s) en el esmalte compatible con la aplicación buscada, de forma que la diferencia entre los coeficientes de dilatación, por una parte, del conjunto que comprende la mezcla frita/pigmento(s) y, por otra parte, de la vitrocerámica, no provoque el estallido del esmalte.

35 La patente EP 0776867 se refiere a composiciones de esmalte para vitrocerámica, con óxido de bario BaO . Un contenido mínimo de 2 % de BaO es indispensable en las composiciones de dicha patente para mantener una buena fluidez del vidrio. Las composiciones de dicha patente comprenden asimismo contenidos en SiO_2 superiores al 57 % para evitar riesgos de deterioro por agentes ácidos. El contenido de B_2O_3 es bajo, inferior al 22 %, para evitar valores del coeficiente de dilatación demasiado elevados en el sistema en cuestión.

45 La patente US-2009/0155585 se refiere concretamente a composiciones de esmalte para placas de vitrocerámica. Las composiciones de esmalte de esta patente comprenden contenidos elevados de SiO_2 , al menos un 70 %, para mantener suficientemente estables las fritas de vidrio. Las composiciones deben tener un contenido de B_2O_3 inferior a 22 % para mantener una resistencia admisible a los agentes químicos (véase el párrafo [0034], página 3 del documento US-2009/0155585). En la práctica, todos los ejemplos de esta patente comprenden contenidos de B_2O_3 inferiores a 18 %.

50 Además, los documentos EP 0771765, JP 2002/255584, US-5326728 y EP 0460863 describen composiciones de esmalte.

La presente invención tiene por objeto una composición de esmalte, destinada en particular a recubrir un vidrio de un inserto de chimenea, que comprende al menos una frita de vidrio, al menos un pigmento con un contenido que varía de 40 a 65 % del peso total del esmalte, preferiblemente de 45 a 60 %, y opcionalmente al menos un vehículo o medio, caracterizado porque la frita de vidrio comprende los siguientes componentes en los límites indicados en las reivindicaciones 1 y 4.

60 Los inventores han puesto de manifiesto que una composición de ese tipo, especialmente con contenidos de B_2O_3 que varían de 23 a 55 % en peso total de la frita, presenta un coeficiente de dilatación térmica bajo lo que limita el impacto debido a la diferencia entre los coeficientes de dilatación del sustrato, preferiblemente una placa de vitrocerámica, y el esmalte. Un esmalte de ese tipo permite incorporar una cantidad de pigmento compatible con el efecto de ocultación buscado, preferiblemente para una pulverización en seco con un espesor de 1 a 6 micrómetros, sin contracción ni desagregación del esmalte depositado sobre el sustrato de vidrio. Los inventores han demostrado además que la viscosidad de una composición de esmalte de ese tipo se ajusta al intervalo de temperatura de 750-850 °C elegido para el tratamiento térmico del esmalte. Una viscosidad de ese tipo también garantiza una buena resistencia mecánica de la capa, y permite una buena distribución, lo que garantiza un aspecto relativamente brillante y liso del esmalte en el producto final. El aspecto visual obtenido es completamente satisfactorio, ya que se

obtiene un esmalte brillante. Además, los ensayos de envejecimiento, evaluados en concreto mediante ensayos tribológicos, han mostrado una buena resistencia mecánica del esmalte según la presente invención.

5 Así, los inventores han demostrado que el uso de una frita de vidrio que tiene la composición definida anteriormente está especialmente adaptado para obtener un esmalte opaco destinado en particular a depositarse sobre la cara orientada hacia el fuego de un inserto de chimenea.

10 Los esmaltes según la presente invención presentan concretamente la ventaja de poderse depositar sobre un vidrio precursor (o vidrio madre) antes de la ceramización, y de poderse cocer durante la ceramización, y presentan, asimismo, la ventaja de poder resistir a temperaturas elevadas (lo que permite especialmente su uso en un hogar de chimenea).

Preferiblemente, la frita de vidrio de la composición de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, comprende un contenido de SiO_2 que varía de 47 a 57 %.

15 De forma preferida, la frita de vidrio de la composición para frita de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, comprende un contenido de Al_2O_3 que varía de 2 a 8 %, de forma ventajosa de 3 a 6 %.

20 De forma preferida, la frita de vidrio de la composición de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, comprende un contenido de B_2O_3 que varía de 27 a 50 %, de forma ventajosa de 27 a 40 %. Las composiciones descritas anteriormente pueden comprender de forma ventajosa un contenido de B_2O_3 que es superior al 30, preferiblemente de 31 %, incluso de 32 %. Preferiblemente, el contenido de B_2O_3 en la frita de vidrio del esmalte según la presente invención es superior a 33 % y de forma ventajosa, es superior a 34 %. De forma preferida, el contenido de B_2O_3 es superior a 34 % y es inferior a 45 % en la frita de vidrio de la invención.

25 De forma preferida, la frita de vidrio de la composición de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, comprende un contenido de Na_2O que varía de 2,5 a 6 %, de forma ventajosa de 2 a 5 %.

30 De forma preferida, la frita de vidrio de la composición de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, comprende un contenido de K_2O que varía de 0,5 a 3 %, de forma ventajosa de 1 a 2 %.

De forma preferida, la frita de vidrio de la composición de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, comprende un contenido de Li_2O que varía de 2 a 6 %, de forma ventajosa de 3 a 5 %.

35 Aún más preferiblemente, la composición de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, no contiene al menos uno de los elementos seleccionados de ZrO_2 , BaO , MgO , CaO y SrO : los inventores han constatado que las composiciones de esmalte según la invención exentas de dichos óxidos tienen propiedades fisicoquímicas compatibles para la aplicación buscada, en concreto, una buena viscosidad. De forma ventajosa, las composiciones sin BaO no precisan la manipulación de este óxido, cuyo riesgo químico vinculado a su uso está bien establecido (ficha de datos de seguridad INRS FT 125). La composición de la frita según la presente invención puede no contener ninguno de estos cuatro óxidos.

40 Preferiblemente, cuando el esmalte comprende TiO_2 , su contenido ponderal en el esmalte no sobrepasa el 5 %, de forma ventajosa es inferior a 2 %, incluso es inferior a 1 %.

45 Todas las combinaciones posibles de los componentes mencionados anteriormente también forman parte de la presente invención.

De forma preferida, la frita de vidrio de la composición de esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, se compone exclusivamente de:

SiO_2	45 - 65 %
Al_2O_3	0 - 13 %, preferiblemente 2 - 8 %
B_2O_3	23 - 55 %
Na_2O	0 - 10 %, preferiblemente 2,5 - 6 %
K_2O	0 - 10 %, preferiblemente 0,5 - 3 %
Li_2O	0 - 10 %, preferiblemente 2 - 6 %

50 De forma ventajosa, la composición descrita anteriormente que solamente puede contener los seis óxidos, comprende un contenido de SiO_2 que varía de 47 a 57 %.

55 De forma ventajosa, la composición descrita anteriormente que solamente puede contener los seis óxidos, comprende un contenido de B_2O_3 que varía de 27 a 50 %, de forma ventajosa de 27 a 40 %. Las composiciones descritas anteriormente pueden comprender de forma ventajosa un contenido de B_2O_3 que es superior a 30 %, preferiblemente de 31 %, incluso de 32 %.

De forma ventajosa, la composición descrita anteriormente que está compuesta únicamente por seis óxidos puede comprender Al_2O_3 en un contenido que varía de 3 a 6 %, Na_2O en un contenido que varía de 2 a 5 %, K_2O en un contenido que varía de 1 a 2 %, y/o Li_2O en un contenido que varía de 3 a 5 %.

5 Todas las combinaciones posibles de los componentes mencionados anteriormente también forman parte de la presente invención.

De forma aún más preferida, la frita de vidrio de la composición de esmalte que se ha descrito anteriormente está compuesta exclusivamente de:

10

SiO_2	47 - 57 %
Al_2O_3	3 - 6 %
B_2O_3	27 - 40 %
Na_2O	2 - 5 %
K_2O	1 - 2 %
Li_2O	3 - 5 %

15 Preferiblemente, la frita de vidrio y el(los) pigmento(s) de la composición de esmalte, tal como se han descrito anteriormente, comprenden partículas con una granulometría que varía de 1 a 6 micrómetros: un esmalte de ese tipo, con partículas de pigmento cuyo contenido varía de 40 a 65 % en porcentaje de masa, preferiblemente de 45 a 60 % (como se ha visto anteriormente), permite obtener una opacidad suficiente sin de tener un espesor demasiado grande. De esta forma, se limita el impacto de la diferencia entre los coeficientes de dilatación del sustrato y el esmalte, lo que contribuye a evitar la contracción.

20 La “contracción” es un fenómeno que consiste en un agrietamiento de la capa de esmalte durante su enfriamiento.

De forma ventajosa, la relación entre los dos tipos de partículas, es decir (% de frita)/(% de pigmento), es de 50/50. Dicho de otra forma, los contenidos (en peso) relativos de frita y pigmento son de 50 % cada uno, lo que permite garantizar un revestimiento óptimo de las partículas de esmalte, teniendo en cuenta la tasa de “vacío” existente en un apilamiento aleatorio del grano (aproximadamente 40 %) garantizando al mismo tiempo la opacidad.

25 El esmalte según la invención comprende preferiblemente al menos un pigmento negro opaco. De forma ventajosa, pueden utilizarse pigmentos negros opacos comerciales que comprenden bien óxidos de cromo, de hierro, de cobalto y de níquel (por ejemplo, espinelas Co-Cr-Fe-Ni tales como el pigmento negro comercializado por la empresa Ferro™ con la referencia 240137), o bien óxidos de cromo y de cobre (por ejemplo, espinelas Cr-Cu).

30 También pueden citarse los pigmentos negros a base de MnO_2 , Fe_2O_3 y/o CoO ,

35 También pueden citarse otros pigmentos que pueden utilizarse, solos o combinados, en la composición de esmalte según la invención, a base de: NiO (verde), Cr_2O_3 (verde), TiO_2 (blanco), y/u óxidos tales como la espinela Cr-Al (rosa), el rutilo Sn-Sb-V (gris), el rutilo Ti-Sb-Ni (amarillo), la baddeleyita Zr-V (amarilla), la espinela Co-Zn-Al (azul), la espinela Zn-Fe-Cr (marrón), y/o silicatos tales como el granate Ca-Cr-Si (verde), la esfena Ca-Sn-Si-Cr (rosa), el circonio Zr-Si-Fe (rosa), la willemita Co-Zn-Si (azul oscuro) y/o el olivino Co-Si (azul oscuro).

40 Son también posibles todas las combinaciones de pigmentos mencionados anteriormente en el esmalte según la invención. El experto en la técnica de esmaltes sabe cómo incorporar dichos pigmentos al esmalte durante su preparación.

La presente invención tiene también por objeto un procedimiento de serigrafía para aplicar un esmalte, tal como se ha descrito anteriormente, sobre un sustrato, tal como una placa de vitrocerámica.

45 Se procede al depósito de, preferiblemente, una capa de esmalte sobre el sustrato de vidrio para obtener un espesor inferior o igual a 15 micrómetros antes de la cocción.

50 De forma ventajosa, el procedimiento de serigrafía según la invención descrita anteriormente se lleva a cabo mediante el depósito de capas de esmalte sobre el sustrato de vidrio, tal como una placa de vitrocerámica, para obtener un espesor inferior o igual a 10 micrómetros después de la cocción, y de forma aún más ventajosa para obtener un espesor inferior o igual a 6 micrómetros después de la cocción,

55 Los esmaltes según la presente invención permiten el depósito en tan pocos pases como sea posible sobre un espesor bajo, lo que permite evitar que el esmalte se desescame y que la placa de vitrocerámica se dañe mecánicamente.

El sustrato, preferiblemente una placa de vitrocerámica, se reviste mediante serigrafía por su cara superior con una pasta que comprende la composición de esmalte de acuerdo con la invención (la pasta de esmalte comprende, además del polvo compuesto de frita y de pigmentos, un medio a base de resina acrílica y aceite de pino comercializado con la referencia MX54 por la empresa Ferro destinado a su depósito sobre el sustrato,

consumiéndose dicho medio, como muy tarde, durante la cocción del esmalte) con la ayuda de pantallas de serigrafía compuestas de tejidos de hilos de poliéster o poliamida, bien antes de la ceramización, o bien después de la ceramización, y posteriormente secadas a aproximadamente 100-150 °C.

5 La presente invención también tiene por objeto una placa de vitrocerámica recubierta de un esmalte, tal como se ha descrito anteriormente.

De forma ventajosa, el sustrato, en particular la placa de vitrocerámica, revestido con el esmalte (obtenido después de la cocción) según la invención presenta una opacidad tal que permite concretamente la ocultación de los elementos subyacentes. En el marco de la presente invención, la opacidad se evalúa midiendo (colorimetría de reflexión realizada mediante un colorímetro Byk-Gardner Color Guide 45/0) la variación de color ΔE^* correspondiente a la diferencia entre el color, medido sobre la cara del sustrato opuesta a la cara que lleva el esmalte, para el sustrato colocado sobre un fondo blanco opaco, y la del sustrato colocado sobre un fondo negro opaco ($\Delta E^* = ((L_B^* - L_N^*)^2 + (a_B^* - a_N^*)^2 + (b_B^* - b_N^*)^2)^{1/2}$ según la fórmula establecida en 1976 por la CIE, siendo L_B^*, a_B^*, b_B^* las coordenadas colorimétricas de la primera medida sobre fondo blanco y siendo L_N^*, a_N^*, b_N^* las de la segunda medida sobre fondo negro). De forma ventajosa, el sustrato vitrocerámico revestido del esmalte según la invención tiene un valor de ΔE^* inferior o igual a 0,5, preferiblemente inferior o igual a 0,4.

Preferiblemente, la placa de vitrocerámica revestida de un esmalte, tal como se ha descrito anteriormente es un inserto de chimenea. De forma ventajosa, está previsto que la cara que lleva el esmalte se coloque orientada hacia el fuego.

Otros ensayos colorimétricos, realizados con el mismo equipamiento que se ha citado anteriormente, y sobre la cara de esmalte de la placa de vitrocerámica revestida con el esmalte según la presente invención, han permitido medir las coordenadas L^* , a^* y b^* correspondientes. De forma ventajosa, para la aplicación buscada, el valor de L^* medido debe ser inferior a 25, incluso 21, y preferiblemente L^* debe estar comprendido entre 12 y 18. Estos valores de L^* se traducen en una ausencia de porosidad del esmalte sobre el sustrato de vidrio.

La presente invención y sus ventajas se comprenderán mejor tras la lectura de los siguientes ejemplos, que se proporcionan únicamente a título ilustrativo, y que en ningún caso pueden considerarse limitativos.

Ejemplos:

Tabla 1: Los valores numéricos asignados a los óxidos y a los pigmentos corresponden a porcentajes en masa.

35

N.º de muestra					
Esmalte: 50 % de pigmento negro opaco	C1	C2	1	2	3
SiO₂	63	64	56,46	55,38	48,72
Al₂O₃	6,60	6,50	5,92	3,08	12,72
Na₂O	3,30	5,50	2,95	5,62	5,80
K₂O	1,80	1,00	1,62	8,54	1,47
B₂O₃	20,50	16,00	23,75	27,37	28,25
Li₂O	4,80	5,00	4,30	0,00	3,03
Fe₂O₃	-	-	5,00	-	-
BaO	-	2,00	-	-	-
Total para la frita	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Aspecto del esmalte	mate	mate		brillante	brillante
Contracción	sí	sí	no	no	no
Resistencia a la abrasión	mediocre	sí	media	sí	sí
Opacidad: ΔE^*	0,32	0,27	0,57	0,18	0,22
Colorimetría/cara del esmalte: L^* (a^*, b^*)	25,85 (0,60, 0,19)	26,95 (0,29, 0,30)	26,72 (0,54, 0,09)	16,21 (0,72, 0,57)	20,65 (0,54, 0,27)

Tabla 2: Los valores numéricos asignados a los óxidos y a los pigmentos corresponden a porcentajes en masa.

N.º de muestra						
Esmalte: 50 % de pigmento negro opaco	C1	C2	4	5	6	7
SiO₂	63	64	55,47	53,90	39,75	47,55
Al₂O₃	6,60	6,50	5,81	3,33	12,55	4,98
Na₂O	3,30	5,50	2,91	3,03	5,72	2,49
K₂O	1,80	1,00	1,58	1,54	1,45	1,36
B₂O₃	20,50	16,00	30,00	34,10	37,52	40,00
Li₂O	4,80	5,00	4,23	4,08	3,00	3,62
Fe₂O₃	-	-	-	-	-	-
BaO	-	2,00	-	-	-	-
Total para la frita	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Aspecto del esmalte	mate	mate	-	brillante	brillante	brillante
Contracción	sí	sí	no	sí, débil	no	no
Resistencia a la abrasión	mediocre	sí	sí	sí	sí	sí
Opacidad: ΔE*	0,32	0,27	0,74	0,20	0,08	0,36
Colorimetría/cara del esmalte: L* (a*, b*)	25,85 (0,60, 0,19)	26,95 (0,29, 0,30)	20,33 (0,75, 0,28)	13,49 (0,73, 0,75)	15,78 (0,87, 0,54)	17,55 (0,89, 0,52)

5 Las tablas 1 y 2 proporcionan los resultados de ensayos comparativos entre composiciones de esmaltes según la invención depositados mediante serigrafía sobre una placa de vitrocerámica, correspondientes respectivamente a las muestras 1 a 7, y, composiciones de esmaltes depositados sobre la vitrocerámica de la misma forma, y obtenidos a partir de frita de vidrio del estado de la técnica, correspondientes, respectivamente, a las muestras C1 y C2 (los resultados obtenidos con las muestras C1 y C2 a partir de la frita del estado de la técnica se han indicado en las dos tablas).

10 Las distintas muestras cuyos números corresponden a las composiciones indicadas en las tablas 1 y 2 se han preparado de la siguiente forma:

15 La frita, que comprende los óxidos indicados en las tablas 1 o 2, se obtiene de forma clásica por fusión a alta temperatura (más de 1000 °C) de una mezcla de materias primas (naturales o sintéticas) adecuadas, a continuación, se tritura con un molino de bolas para obtener una granulometría de 8 a 12 micrómetros. Se incorporan los pigmentos para obtener una relación entre las masas de frita/pigmento = 1. Los pigmentos utilizados en todos los casos son pigmentos comerciales, de espinelas Co-Cr-Fe-Ni y espinelas Cr-Cu (ambos proporcionaron resultados idénticos indicados en la tabla 1). A continuación, el conjunto se microtrituró para obtener granos con una granulometría que varía de 5 a 6 micrómetros.

20 A continuación se procede a un empastado del polvo obtenido en el medio Ferro MX54 (la cantidad del medio está varía de 40 a 60 % del peso total de la mezcla). Después, sobre una placa de vitrocerámica transparente, se deposita por serigrafía un espesor de 10 a 15 micrómetros de la pasta obtenida durante el empastado. El conjunto se cuece a una temperatura de 800 °C durante un tiempo de media hora a una hora. El espesor de la capa de esmalte obtenido después de la cocción sobre el sustrato de vidrio varía entre 4 y 6 micrómetros (solamente en el caso de la muestra C2 se obtuvo un espesor de 8 micrómetros después de la cocción).

25 Se realizaron ensayos tribológicos y colorimétricos. Para los ensayos tribológicos, la resistencia a la abrasión (véanse las tablas 1 y 2) corresponde al comportamiento del esmalte después de 10 movimientos de vaivén realizados con una bayeta fuertemente abrasiva (bayeta roja de la marca Spontex®) húmeda.

30 Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 1 y 2. Los valores asignados a los óxidos se expresan como porcentaje en masa con respecto a la composición total de la frita.

En todos los casos, todos los esmaltes según la invención sometidos a ensayo que incorporan fritas con alto contenido de óxido de boro, mostraron un aspecto brillante muy satisfactorio para la aplicación buscada. Por el contrario, los esmaltes preparados según el mismo protocolo a partir de frita del estado de la técnica son mates.

5 En casi todos los casos no se observó contracción alguna en los esmaltes según la invención sometidos a ensayo, preparados a partir de fritas con altos contenidos de óxido de boro (solo la muestra 7 mostró contracción). Por el contrario, los esmaltes preparados según el mismo protocolo a partir de frita del estado de la técnica mostraron contracción.

10 Los resultados de los ensayos de abrasión también fueron satisfactorios para el conjunto de las muestras de esmalte según la invención que fueron evaluadas. Mostraron una buena resistencia mecánica en la placa de vitrocerámica.

15 En lo que respecta a los resultados de los ensayos colorimétricos, el valor de L^* que permite determinar si se obtiene un esmalte de porosidad satisfactoria se midió del lado del esmalte (los valores del resto de coordenadas colorimétricas a^* y b^* se agregan a continuación, entre paréntesis, como indicación). En este punto también, y análogamente a los valores obtenidos de ΔE^* para medir la opacidad, se obtienen resultados que confirman la coincidencia entre las propiedades del esmalte según la invención y el uso buscado.

20 También se realizaron ensayos a partir de la frita utilizada para preparar la muestra 7, para evaluar qué proporciones relativas de frita con respecto al pigmento permiten obtener un esmalte con las propiedades ópticas y mecánicas compatibles con el uso buscado. El esmalte se obtiene a partir de la frita de la muestra 7 siguiendo el protocolo detallado anteriormente en la parte experimental, y usando el pigmento negro de espinela Co-Cr-Fe-Ni comercializado por la empresa Ferro™ con la referencia 240137. La tabla 3 resume los resultados obtenidos.

25 Tabla 3: Los porcentajes corresponden a porcentajes en masa.

	7 (50 % de frita de la muestra 7 y 50 % de pigmento)	8 (30 % de frita de la muestra 7 y 70 % de pigmento)	9 (61 % de frita de la muestra 7 y 39 % de pigmento)
Aspecto del esmalte	brillante	mate	brillante
Resistencia a la abrasión	sí	mala	sí
Opacidad: ΔE^*	0,36	0,30	1,39
Colorimetría/cara del esmalte: L^* (a^*, b^*)	17,55 (0,89, 0,52)	23,36 (0,55, 0,16)	10,80 (0,84, 1,18)

30 Se constata que un alto índice de pigmento, de forma típica de aproximadamente un 70 % en peso con respecto a la frita (muestra 8), degrada la resistencia del esmalte a la abrasión (10 movimientos de vaivén realizados con una bayeta fuertemente abrasiva húmeda idéntica a la descrita anteriormente). Un bajo índice de pigmento, de forma típica inferior al 40 %, en peso con respecto a la frita (muestra 9), produce un esmalte insuficientemente opaco porque el valor obtenido de ΔE^* es muy superior a 0,5.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de esmalte, destinada en particular a recubrir un vidrio de un inserto de chimenea, que comprende al menos una frita de vidrio, al menos un pigmento con un contenido que varía de 40 a 65 % del peso total del esmalte, preferiblemente de 45 a 60 %, y eventualmente al menos un vehículo o medio, **caracterizado porque** la frita de vidrio comprende los siguientes componentes en los límites definidos a continuación, extremos comprendidos, expresados como porcentajes en masa del peso total de la frita:

SiO ₂	45 - 65 %
Al ₂ O ₃	0 - 13 %
B ₂ O ₃	23 - 55 %
Na ₂ O	0 - 10 %
K ₂ O	0 - 10 %
Li ₂ O	0 - 10 %,

10 estando dicha frita exenta de ZrO₂, de CaO y de BaO.

2. Composición de esmalte según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la frita de vidrio comprende un contenido de SiO₂ que varía de 47 a 57 %.
- 15 3. Composición de esmalte según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** la frita de vidrio comprende un contenido de Al₂O₃ que varía de 2 a 8 %, y preferiblemente de 3 a 6 %.
4. Composición de esmalte, destinada en particular a recubrir un vidrio de un inserto de chimenea, que comprende al menos una frita de vidrio, al menos un pigmento con un contenido que varía de 40 a 65 % del peso total del esmalte, preferiblemente de 45 a 60 %, y eventualmente al menos un vehículo o medio, **caracterizado por que** la frita de vidrio comprende los siguientes componentes en los límites definidos a continuación, extremos comprendidos, expresados como porcentajes en masa del peso total de la frita:

SiO ₂	45 - 65 %
Al ₂ O ₃	0 - 13 %
B ₂ O ₃	>30 - 55 %
Na ₂ O	0 - 10 %
K ₂ O	0 - 10 %
Li ₂ O	0 - 10 %.

- 25 5. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la frita de vidrio comprende un contenido de Na₂O que varía de 2,5 a 6 %, y preferiblemente de 2 a 5 %.
6. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la frita de vidrio comprende un contenido de K₂O que varía de 0,5 a 3 %, y preferiblemente de 1 a 2 %.
- 30 7. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la frita de vidrio comprende un contenido de Li₂O que varía de 2 a 6 %, y preferiblemente de 3 a 5 %.
8. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la composición del esmalte no contiene al menos uno de los elementos seleccionados de entre ZrO₂, BaO, MgO, CaO y SrO.
- 35 9. Composición de esmalte según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la frita de vidrio está compuesta exclusivamente de:

SiO ₂	45 - 65 %
Al ₂ O ₃	0 - 13 %, preferiblemente 2 - 8 %
B ₂ O ₃	23 - 55 %
Na ₂ O	0 - 10 %, preferiblemente 2,5 - 6 %
K ₂ O	0 - 10 %, preferiblemente 0,5 - 3 %
Li ₂ O	0 - 10 %, preferiblemente 2 - 6 %.

- 40 10. Composición de esmalte según la reivindicación 9, **caracterizada por que** la frita de vidrio está compuesta exclusivamente de:

SiO ₂	47 - 57 %
Al ₂ O ₃	3 - 6 %

ES 2 820 453 T3

B ₂ O ₃	27 - 40 %
Na ₂ O	2 - 5 %
K ₂ O	1 - 2 %
Li ₂ O	3 - 5 %.

11. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** la frita de vidrio y el pigmento comprenden partículas con una granulometría que varía de 1 a 6 micrómetros.
- 5 12. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** los contenidos relativos de frita y de pigmento son de 50 % cada uno.
13. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** dicho pigmento es un pigmento negro opaco.
- 10 14. Procedimiento de serigrafía para aplicar un esmalte de composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores sobre un sustrato de vidrio, tal como una placa de vitrocerámica, para obtener un espesor inferior o igual a 10 micrómetros después de la cocción.
- 15 15. Placa de vitrocerámica revestida con un esmalte de composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
16. Placa de vitrocerámica según la reivindicación 15, en donde dicha placa de vitrocerámica es un inserto de chimenea del que está previsto que la cara que lleva el esmalte se sitúe orientada hacia el fuego.