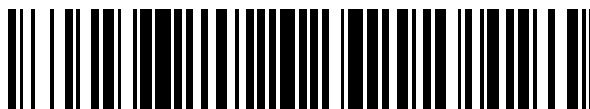


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 306**

51 Int. Cl.:

C03C 3/093 (2006.01)

C03C 8/04 (2006.01)

C03C 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2014** **PCT/FR2014/050242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014** **WO14122409**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2014** **E 14709727 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018** **EP 2953909**

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

30 Prioridad:

11.02.2013 FR 1351116

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

13.11.2018

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;
ROUILLON, MARIE-HÉLÈNE;
FAILLAT, CAROLINE;
VILATO, PABLO y
BARET, BERTRAND

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 689 306 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 adaptado para su revestimiento

La presente invención se refiere a un artículo (sustrato, producto) de vitrocerámica, en particular una placa vitrocerámica destinada, por ejemplo, a cubrir o recibir elementos de calefacción como, por ejemplo, una placa de cocción o una puerta de horno o un inserto de chimenea o un cortafuegos, etc., a un procedimiento de obtención de dicho artículo y a una nueva composición de esmalte adaptada para su revestimiento.

Al cabo de algunos años las ventas de artículos tales como las placas de cocción de vitrocerámica van en constante aumento. Este éxito se explica especialmente por el aspecto atractivo de estas placas y por la facilidad de limpieza.

Recordemos que una vitrocerámica es en origen un vidrio, denominado vidrio precursor (o vidrio madre o vidrio verde), cuya composición química específica permite provocar por tratamientos térmicos adaptados, denominados de ceramización, una cristalización controlada. Esta estructura específica en parte cristalizada confiere a la vitrocerámica propiedades únicas.

Existen actualmente diferentes tipos de placas de vitrocerámica, siendo cada cerámica el resultado de importantes estudios y de numerosos ensayos, dado que es muy delicado hacer modificaciones en estas placas y/o en su procedimiento de obtención sin arriesgar un efecto desfavorable sobre las propiedades buscadas: en particular, para poder ser utilizada como placa de cocción, una placa vitrocerámica debe presentar generalmente una transmisión en las longitudes de onda del dominio visible a la vez suficientemente baja para enmascarar al menos una parte de los elementos de calefacción subyacentes en reposo, y suficientemente elevada para que, según los casos (calefacción radiante, calefacción por inducción, etc.) el usuario pueda detectar visualmente con seguridad los elementos de calefacción en estado de funcionamiento y/o pueda leer dado el caso las pantallas; debe presentar igualmente una transmisión elevada en las longitudes de onda del sector del infrarrojo, especialmente en el caso de las placas con fuegos radiantes.

Las placas vitrocerámicas deben presentar igualmente una resistencia mecánica suficiente tal como se exige en su ámbito de utilización (por ejemplo, según la norma EN 60335-2-6 para las placas de cocción en el ámbito electrodoméstico). En particular, para poder ser utilizadas como placas de cocción, las placas vitrocerámica deben presentar una suficiente resistencia a la presión y a los choques que puedan sobrevenir (soporte y caída de utensilios, etc.). Generalmente, las placas vitrocerámicas solas tienen una resistencia mecánica que se traduce normalmente en un factor de escala (definido posteriormente) comprendido entre 150 y 180 MPa.

Las principales placas actuales son de color sombra, en particular negras, pero existen igualmente placas de aspecto más claro (en particular blancas, que presentan, por ejemplo, un desenfoque de al menos 50% como se describe en la solicitud de patente FR2766816), incluso placas transparentes provistas de revestimientos opacificantes. 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 ciertas pinturas resistentes a elevada temperatura, a base, por ejemplo, de resinas alquídicas. Los esmaltes presentan especialmente la ventaja de poder ser depositados sobre el vidrio precursor (o vidrio madre o vidrio verde) antes de la ceramización, y de poder ser sometidas a cochura durante la ceramización, y presentan igualmente la ventaja de poder resistir altas temperaturas (permitiendo el uso de diferentes medios de calefacción para la placa); sin embargo, presentan el inconveniente de no permitir generalmente más que una deposición única (sin posibilidad de una superposición de esmalte) de poco espesor especialmente bajo el riesgo especialmente de descascarillarse y perjudicar mecánicamente la placa vitrocerámica. En cuanto a la pintura, se puede aplicar en varias capas si fuera necesario; no obstante, debe ser aplicada después de la ceramización y por lo tanto requiere una cochura suplementaria, y queda limitada a las placas con fuegos de inyección (funcionamiento a temperatura más baja).

Placas vitrocerámica fueron propuestas igualmente con revestimientos a base de capas reflectantes depositadas por pulverización catódica por magnetron, o a base de mezclas vitrificables que incorporan pigmentos con efectos (fibrillas de óxido de aluminio o de mica revestidas con óxidos metálicos); no obstante, los revestimientos a base de capas depositadas por magnetron son más caras puesto que requieren una instalación específica, están limitadas generalmente para los fuegos de inducción, y su fabricación retomada después de la ceramización es más compleja o delicada; en cuanto a los revestimientos a base de una mezcla vitrificable con pigmentos de efecto, presentan los mismos inconvenientes que los esmaltes ya mencionados.

Más recientemente, se ha tratado de poner a punto nuevos esmaltes que permitan minimizar el impacto del esmalte sobre la resistencia mecánica del conjunto de esmalte cocido/vitrocerámica, por ejemplo composiciones adaptadas a las placas vitrocerámicas oscuras, las más extendidas, denominadas "afinadas al arsénico" (es decir obtenidas a partir de un vidrio madre que comprende óxido de arsénico en tasas, por ejemplo, del orden de 0,5% a 1,5% en peso), las composiciones desarrolladas que particularmente son a base de una frita de vidrio formada por SiO_2 (presente por ejemplo, en 60,5% en peso de la frita), de MgO (presente por ejemplo, en 4% en peso), de Na_2O (presente por ejemplo, en 9,5% en peso), de Li_2O (por ejemplo, en 5% en peso), de BaO (por ejemplo, en 10% en peso), de ZrO_2 (presente por ejemplo, en 2% en peso), ZnO (por ejemplo, en 4% en peso) y de B_2O_3 (por ejemplo en 5% en peso). No obstante, estas composiciones no son convenientes para todas las aplicaciones, siendo utilizadas

esencialmente estas composiciones, por ejemplo, en la cara inferior de las placas de cocción por el hecho de su débil resistencia al arrancamiento. Además, las nuevas formulaciones de sustratos vitrocerámicos, desarrollados para permitir un afinado sin arsénico (especialmente con una tasa de óxido de arsénico nula o inferior a 0,1%, pudiendo plantear el arsénico problemas en términos de higiene y de seguridad), han provocado una modificación en la interacción con el esmalte cocido, fragilizando mucho más el conjunto esmalte cocido/vitrocerámica, y necesitando la puesta a punto de otras soluciones/formulaciones más adaptadas. Por ejemplo, FR 2926544 y FR2826955 describen composiciones de esmaltes para artículos vitrocerámicos. El objeto de la presente invención ha sido suministrar nuevos artículos vitrocerámicos mejorados (tales como placas), en particular poner a punto un esmalte más adaptado para el revestimiento de diferentes vitrocerámicas, fragilizando este esmalte lo menos posible la vitrocerámica, en particular para los nuevos sustratos vitrocerámicos afinados sin arsénico, presentando al mismo tiempo una resistencia al arrancamiento mejorada.

La presente invención se refiere así a un nuevo artículo (o sustrato), tal como una placa vitrocerámica, y a un nuevo esmalte para vitrocerámicas, estando revestido este artículo al menos en parte con una capa de dicho esmalte, comprendiendo este esmalte una (o está formado por una o a partir de una) frita de vidrio de la composición (ponderal) siguiente, habiéndose expresado las proporciones en porcentajes ponderales (composición expresada en porcentajes ponderales de óxidos o también porcentajes en peso, en base de los óxidos, estando generalmente los constituyentes bajo esta forma en las composiciones de esmalte):

SiO ₂	50 – 66% y preferentemente 50 < SiO ₂ ≤ 65%
MgO	3 – 8% y preferentemente 3 – 6%
Na ₂ O	7 – 15%
K ₂ O	≤ 3%
Li ₂ O	≤ 3%, especialmente ≤ 2%
CaO	≤ 1%
BaO	> 0 – 15% y preferentemente 5 – 15%
Al ₂ O ₃	> 3 – 20% y de preferencia 3 < Al ₂ O ₃ < 20%
ZrO ₂	0 – 4%, de preferencia 0 < ZrO ₂ < 4%, especialmente 0,5 – 2%.
ZnO	> 0 – 5%
B ₂ O ₃	> 0 – 6% y de preferencia 0 < B ₂ O ₃ ≤ 5%

estando comprendida, además, la suma de los óxidos alcalinotérreos CaO + BaO entre 8 y 15% y preferentemente entre 8 y 12%, y la suma de los óxidos alcalinos Na₂O + K₂O + Li₂O está comprendida entre 7 y 20%, especialmente entre 7 y 15%.

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

La presente invención se refiere a la vez al vidrio (mineral) de composición definida anteriormente, utilizado para la frita, y que permite la elaboración del esmalte y del artículo, mejorados según la invención, al esmalte así elaborado, de una composición que contiene (inicialmente) las partículas (o frita) de dicho vidrio, así como a su forma obtenida por cochura de dicha composición, y al artículo de vitrocerámica revestido (lo más frecuentemente sobre una parte o la totalidad de una cara) de dicho esmalte.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de un artículo, particularmente de una placa según la invención, en el cual se aplica la composición precedente, por ejemplo por serigrafía o chorro de esmalte, sobre el artículo de vidrio precursor (o vidrio madre o vidrio verde) antes de la ceramización, sometándose a cochura dicha composición durante el ciclo de ceramización y/o en el cual se aplique la composición precedente, por ejemplo por serigrafía o chorro de esmalte, sobre el artículo vitrocerámico después de la ceramización, a continuación dicha composición se somete a cochura.

Ventajosamente, el artículo, particularmente la placa vitrocerámica revestida con el esmalte según la invención presenta una resistencia a la ruptura al menos del mismo orden que la de las placas esmaltadas tradicionalmente en el caso de las vitrocerámicas tradicionalmente afinadas al arsénico (es decir (de vidrio madre) de composición que comprende del orden de 0,5% a 1,5% en peso de óxido de arsénico, o incluso de composición que comprende de 0,2% a 1,5% en peso de óxido de arsénico, y una resistencia a la ruptura significativamente mejorada en relación a la de las placas esmaltadas en el caso de vitrocerámicas afinadas sin arsénico (es decir (de vidrio madre) de composición que comprende al menos 0,2% en peso, preferentemente menos de 0,1% en peso, especialmente una tasa inferior o igual a 0,05% en peso, de óxido de arsénico). La resistencia a la ruptura se mide con ayuda de un

ensayo de flexión, anillo sobre trípode, sobre una muestra de placa esmaltada de dimensiones del orden de 70 mm x 70 mm (el espesor de la placa es generalmente del orden de 4 mm), estando extendida la cara esmaltada. La muestra reposa sobre 3 bolas de 9,5 mm de diámetro, posicionada cada una en el vértice de un triángulo equilátero inscrito en un círculo de 40 mm de diámetro. Se aplica una fuerza apoyando en el centro (la tensión es isotropa bajo esta zona) de la muestra con un anillo de 10 mm de diámetro. La velocidad de avance del anillo es del orden de 5 mm/min. Los resultados se interpretan con ayuda del modelo de Weibull descrito en el artículo siguiente: "A statistical distribution of strength of materials", Royal Swedish Institute for Engineering Research, W. Weibull, Estocolmo 1939, 1-45. El dato obtenido, revelador de la tensión media en la ruptura, es el dato denominado "factor de escala" expresado en MPa (este factor de escala es en otros términos el resultado del recuento por el método de Weibull de las medidas del módulo de ruptura en flexión (MOR)).

Así, el artículo, en particular la placa vitrocerámica revestida por el esmalte según la invención presenta ventajosamente (especialmente en la zona tratada) un factor de escala obtenido según el modelo de Weibull después del ensayo de flexión de al menos 80 MPa, pudiendo alcanzar este factor hasta al menos 130 MPa; en el caso en que la vitrocerámica utilizada esté afinada sin arsénico, el factor de escala obtenido para una misma vitrocerámica revestida esta vez con un esmalte tradicional es generalmente bastante inferior (no excediendo particularmente de 60 MPa). Se observa así que las vitrocerámica obtenidas en la presente invención son bastante menos frágiles en relación con los esmaltes tradicionales.

Además, el artículo de vitrocerámica revestido con el esmalte según la invención presenta ventajosamente una mejor resistencia al arrancamiento, particularmente en relación a los artículos vitrocerámicos revestidos con esmaltes de efecto reforzante recientemente desarrollados, tanto si la vitrocerámica utilizada esté afinada al arsénico o no. La resistencia al arrancamiento se mide generalmente procediendo como sigue: el esmalte se deposita por serigrafía en forma de motivos aleatorios de tamaño microscópico sobre una placa de vidrio precursor, después se cuece durante la ceramización o (se deposita) sobre una placa vitrocerámica, después se retoma la cochura (después de la ceramización). Cuando el esmalte se cuece en retoma, la cochura se opera a una temperatura que permite desarrollar cristales en el esmalte, eligiéndose esta temperatura en la gama de temperaturas en la cual se observa especialmente una buena cobertura y la formación de cristales, situándose generalmente esta gama de temperaturas entre 700 y 900°C para los esmaltes según la invención. Generalmente y preferentemente, esta temperatura es superior a aproximadamente 250 a 300°C en relación a la temperatura de reblandecimiento dilatométrico del esmalte (o más precisamente del vidrio/de la frita de vidrio que forma el esmalte), y preferentemente corresponde al (o se sitúa justo en el o en el interior del) pico exotérmico de cristalización del esmalte.

Después de la cochura, dos bandas de cinta adhesiva (de tipo "Scotch") de 12 mm de ancho (y cuya longitud depende del tamaño de los motivos, pudiendo llegar esta longitud especialmente hasta 30 cm) tal como la comercializada bajo la referencia Transparent Tape 550 por la sociedad 3 M, se aplican a continuación una sobre la otra sobre el esmalte y se retiran conjuntamente de un golpe seco perpendicularmente a la superficie. A continuación, se observa la vitrocerámica bajo microscopio bajo un aumento de 100 veces, atribuyéndose la nota 0 cuando no hay arrancamiento, la nota 1 cuando hay al menos un arrancamiento por motivo milimétrico, siendo este arrancamiento de tamaño pequeño (menos de 25% del tamaño del motivo) en relación con el tamaño del motivo, la nota 2 cuando hay 1 a 3 arrancamientos por motivo, siendo estos arrancamientos de tamaño pequeño (el conjunto de estos arrancamientos representan menos del 25% del tamaño del motivo) en relación al tamaño del motivo, la nota 3 cuando hay de 3 a 5 arrancamientos por motivo, (representando el conjunto de estos arrancamientos menos del 25% del tamaño del motivo) en relación al tamaño del motivo, la nota 4 cuando por término medio hay 25% a 50% del motivo arrancado, y la nota 5 cuando hay por término medio más de 50% del motivo arrancado. El artículo vitrocerámico revestido con el esmalte según el invento presenta ventajosamente una nota de resistencia al arrancamiento de 0, que corresponde a ningún arrancamiento. El esmalte según la invención se puede utilizar así ventajosamente en la cara superior de las vitrocerámicas.

La composición del esmalte según la invención definido anteriormente se va a explicar con más precisión a continuación. En esta composición, los ámbitos definidos para cada uno de los componentes son preponderantes para la obtención de las propiedades buscadas, el respetar estos ámbitos permiten especialmente garantizar a vez la elaboración de la frita a temperatura elevada, una buena cobertura del esmalte sobre el sustrato, la estabilidad mecánica buscada y la durabilidad química, etc.

Como se ha indicado anteriormente, la composición mencionada comprende más de 3% de alúmina Al_2O_3 . De forma particularmente preferida, ésta comprende en las formas de realización ventajosas según la invención más de 4% de alúmina ($4 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$), en particular más de 5% de alúmina ($5 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$), incluso más de 7% de alúmina ($7 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$). De preferencia comprende igualmente más de 7% de óxido alcalino Na_2O ($7 < \text{Na}_2\text{O} \leq 15\%$), en particular al menos 8% de Na_2O ($8 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15\%$). De preferencia comprende igualmente menos de 13% del óxido alcalinotérreo BaO ($0 < \text{BaO} < 13\%$, especialmente $5 < \text{BaO} < 13\%$, en particular comprende a lo sumo 12% de BaO ($0 < \text{BaO} \leq 12\%$, especialmente $5 < \text{BaO} \leq 12\%$). De preferencia, comprende igualmente una débil tasa de Li_2O , en particular del orden de 2% o inferior, o está exenta de Li_2O .

Hay que advertir que, además de los constituyentes citados anteriormente, la composición puede contener, dado el caso, otros constituyentes (por ejemplo, en forma de trazas ligadas al grado de pureza de las materias primas) en

cantidad limitada (inferior a 5%, generalmente inferior a 2%, en particular inferior a 1%) en la medida en que estos constituyentes no comprometan las propiedades requeridas y la composición esté, además, ventajosamente exenta de metales tóxicos tales como plomo, mercurio, cadmio y cromo hexavalente.

Se advierte de forma sorprendente que el esmalte según la invención, a base de la frita de vidrio precedentemente mencionada, presente un coeficiente de dilatación (midiéndose este coeficiente más precisamente sobre la frita de vidrio del esmalte, considerada como un vidrio) de al menos $60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en particular de al menos $75 \cdot 10^{-7}$, incluso de al menos $80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, es decir bastante más elevado que el del sustrato vitrocerámico. Por lo tanto, hasta ahora se ha tratado de buscar esmaltes con coeficientes de dilatación muy bajos próximos al del sustrato vitrocerámico, suponiendo que la estabilidad del esmalte sobre el sustrato es tanto peor cuanto más elevada es la diferencia entre los coeficientes de dilatación.

El esmalte seleccionado según la invención y el artículo, en particular la placa, revestida con este esmalte presentan una buena estabilidad térmica compatible con la utilización de diversos tipos de calentamiento (por inducción, radiante, halógena, gas...) resiste a los arañazos, a la abrasión y a los choques térmicos, presenta una buena resistencia al envejecimiento, ofrece dado el caso (especialmente cuando la frita se combina con pigmentos y/o se combina con otra capa tal como una capa de pintura, como se indicara ulteriormente) un excelente compromiso entre la opacidad comúnmente buscada para los esmaltes y la resistencia a las diferentes tensiones mecánicas a las cuales se someten las placas, afectando menos el esmalte la resistencia mecánica de las vitrocerámicas afinadas sin arsénico sobre las cuales se deposita el esmalte que los esmaltes tradicionales, como lo requerido según la invención, presentando al mismo tiempo una buena resistencia al arrancamiento, como se ilustra posteriormente.

Desde el punto de vista del procedimiento, la composición depositada no difiere de un esmalte clásico y es totalmente compatible con las líneas de producción existentes, en particular se puede aplicar por serigrafía utilizando las telas y máquinas de serigrafía habituales. En relación a las capas finas depositadas por magnetron, es más económica y, siendo eléctricamente aislante, puede ser utilizada sin ajuste particular con las teclas sensibles más frecuentes con principio capacitivo. Es igualmente compatible con todos los tipos de calefacción (en particular, soporta las temperaturas elevadas – hasta 700°C – de los elementos calefactores radiantes y es conveniente para los campos magnéticos de las bobinas de inducción, etc.) contrariamente a las pinturas y, dado el caso, para las capas por magnetron, generalmente reservadas para ciertos tipos de calefacción. Se puede depositar igualmente en cualquier zona de la placa (comprendidas aquí zonas de calefacción) contrariamente a especialmente las pinturas.

Además, de la frita de vidrio (o partículas de vidrio) de composición anteriormente explicada, el esmalte según la invención puede comprender igualmente otros componentes. Recordemos que los esmaltes están formados generalmente (antes de la aplicación sobre el sustrato y coadura) por un polvo que comprende una frita de vidrio (que debe formar la matriz vidriosa) y pigmentos (especialmente como colorantes, estos pigmentos pueden formar parte igualmente de la frita), siendo la frita y los pigmentos a base de óxidos metálicos y de un medio o "vehículo" que permite la aplicación y la adhesión previa del esmalte sobre un sustrato.

Así, el esmalte según la invención puede comprender pigmentos, estando generalmente comprendida la tasa de pigmentos añadidos a la frita en el conjunto de fritas y pigmentos del esmalte entre 5% y 40% en peso (en relación al conjunto fritas/pigmentos) y que alcanza preferentemente de 10% a 35% en peso. Los pigmentos para esmaltes se pueden seleccionar 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 cinc, óxidos de manganeso, óxidos de cerio, óxidos de titanio, incluso a base de alúmina, etc., o se pueden seleccionar entre los cromatos de cobre, los cromatos de cobalto, etc. Se utilizan en función de la coloración y/o, dado el caso, de la opacidad que se desee obtener. Un ejemplo de pigmentos particularmente apropiado para añadir a la frita según la invención es en particular una mezcla de óxidos de hierro, cromo, cobre, cobalto y níquel, o un pigmento blanco a base de óxido de titanio.

La frita de vidrio y los pigmentos se presentan tradicionalmente en forma de polvo antes de la suspensión en un medio. La granulometría del conjunto fritas/pigmentos en forma de polvo se selecciona generalmente de modo que al menos 90% en peso de las partículas que forman el polvo presenten un diámetro inferior a $20 \mu\text{m}$, ventajosamente inferior a $15 \mu\text{m}$, en particular inferior a $10 \mu\text{m}$, especialmente inferior a $5 \mu\text{m}$ (es decir de forma que (las partículas del) conjunto fritas/pigmentos presenten un D90 inferior a $20 \mu\text{m}$, ventajosamente inferior a $15 \mu\text{m}$, en particular inferior a $10 \mu\text{m}$, especialmente inferior a $5 \mu\text{m}$).

La frita de la composición según la invención se obtiene clásicamente por fusión a alta temperatura (más de 1000°C) de una mezcla de materias primas (naturales o sintéticas) apropiadas. La frita se muele a continuación (generalmente en un disolvente tal como etanol, que se evapora a continuación) en forma de polvo y se le añade, dado el caso, pigmentos y/o opacificantes (antes y/o después de las moliendas). La mezcla pulverulenta (polvo vidrio + pigmentos (y/o opacificantes) obtenida (y que presenta, después de las moliendas y/o de otros tratamientos apropiados, partículas que presentan un diámetro medio D90 inferior a $20 \mu\text{m}$, ventajosamente inferior a $15 \mu\text{m}$, en particular inferior a $10 \mu\text{m}$, especialmente inferior a $5 \mu\text{m}$), después de la evaporación, dado el caso, del disolvente de molienda, se suspende a continuación en un medio con el fin de obtener una composición (pasta) apta para ser depositada sobre un sustrato.

Así, la composición de esmalte según la invención, en su forma lista para ser depositada, comprende generalmente igualmente un medio que permite el ajuste a la viscosidad deseada para su aplicación sobre el sustrato y que permite la unión con el sustrato. Este medio, seleccionado con el fin de asegurar una buena suspensión de las partículas de las fritas y de los pigmentos y que se debe consumir a más tardar durante la cochura del esmalte, puede ser cualquier medio o aglomerante orgánico habitualmente utilizado en las composiciones tradicionales de esmalte, y puede comprender especialmente disolventes, diluyentes, aceites tales como aceite de pino y otros aceites vegetales, resinas tales como resinas acrílicas, fracciones del petróleo, materias filmogénicas tales como materias celulósicas, etc. La proporción de medio en la composición lista para ser depositada está comprendida preferentemente entre 40% y 60% en peso de dicha composición, preferentemente 45% y 55% en peso.

La composición de esmalte antes de su deposición sobre un artículo, tal como una placa, se presenta por lo tanto generalmente en forma de una mezcla líquido-sólida estable, de consistencia pastosa, de viscosidad adaptada al procedimiento de deposición (en particular por serigrafía).

La capa de esmalte depositada sobre el artículo o el sustrato, en particular la placa, según la invención cubre generalmente al menos una parte de una cara del artículo (en particular de la placa), y puede cubrir la totalidad de dicha cara (a excepción, dado el caso, de zonas y/o de recortes destinados, por ejemplo, a la lectura de pantallas). El espesor de una capa de esmalte después de la cochura (tanto si la cochura se hace durante la ceramización después de la deposición sobre el vidrio protector, o se retoma después de la deposición sobre la vitrocerámica, como se explica posteriormente) es de 1 a 10 μm , generalmente de 2 a 3,5 μm , en particular de 2 a 3 μm , siendo el espesor de la vitrocerámica, por ejemplo, del orden de 3 – 4 mm en el caso de una placa. Igualmente en este último caso, la capa definida según la invención se puede depositar en la cara inferior o superior de la placa y se deposita preferentemente en la cara superior.

El esmalte según la invención se puede depositar en una o eventualmente en varias capas y/o se puede combinar dado el caso con otras capas y/o servir de subcapa para otra capa, tal como una capa de esmalte (especialmente de otra naturaleza) o de pintura, permitiendo especialmente según los casos aumentar los espesores y/o yuxtaponer dos tipos de decoración (formando por ejemplo una de las capas una trama de fondo y la otra un decorado o grafismo específico) y/o procurar una opacidad más importante, etc.

El esmalte se puede utilizar, por ejemplo, dado el caso, con al menos una capa de pintura opacificante. La o las capas de pintura combinadas, dado el caso, con el esmalte según la invención se seleccionan ventajosamente de forma que resistan altas temperaturas y presenten una estabilidad a nivel de su color y de su cohesión con la placa, y de forma que no afecten las propiedades mecánicas de la placa. Presentan ventajosamente una temperatura de degradación superior a 350°C, son generalmente a base de resinas, tales como una resina de silicona, en particular modificada por la incorporación de al menos una resina alquídica, una resina de poliimida, poliamida, polifluorada y/o de polisiloxano, como las resinas Dow Corning® 804, 805, 806, 808, 840, 249, 409 HS y 418 HS, Rhodorsil® 6405 y 6406 de Rhodia, Triplus® de General Electric Silicone y SILRES® 604 de Wacker Chemie GmbH, etc.) y, dado el caso, están cargadas (por ejemplo de pigmentos o colorantes y, eventualmente, están diluidas para ajustar su viscosidad, siendo eliminado el diluyente, dado el caso, durante su cochura ulterior. El espesor de cada capa de pintura puede estar comprendido entre 1 y 100 micras (especialmente entre 5 y 50 micras) y su aplicación se puede efectuar por cualquiera técnica adaptada, tal como deposición a brocha, a rasqueta, por pulverización, deposición electrostática, inmersión, deposición por rejilla, deposición por serigrafía, etc. Generalmente según la invención, se hace por serigrafía seguida, dado el caso, por un secado.

Ventajosamente, el sustrato, en particular la placa vitrocerámica revestida con esmalte (obtenida después de la cochura) según la invención (el esmalte comprende, si es necesario, pigmentos y/o está asociado a una capa de pintura, por ejemplo), presenta una opacidad tal que le permite enmascarar especialmente los elementos subyacentes. La opacidad se evalúa, dado el caso, midiendo (colorimetría de reflexión efectuada con ayuda de 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 porta el esmalte del sustrato dispuesto sobre un fondo blanco opaco, y la del sustrato dispuesto 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 medición sobre fondo blanco y L_N^* , a_N^* , b_N^* las de la segunda medición sobre fondo negro). Ventajosamente, el sustrato vitrocerámico revestido con el esmalte según la invención presenta un valor de ΔE^* inferior o igual a 0,5, preferentemente inferior o igual a 0,4.

Como ya se ha mencionado, la presente invención se refiere igualmente al procedimiento de fabricación de los artículos, en particular las placas según la invención, en el cual se aplica preferentemente por serigrafía la composición de esmalte según la invención sobre el artículo de vidrio precursor (o vidrio madre o vidrio verde) antes de la ceramización, habiéndose sometido a cochura dicha composición durante el ciclo de ceramización y/o, en los cuales se aplica preferentemente por serigrafía dicha composición sobre el artículo vitrocerámico después de la ceramización, a continuación la composición se somete a cochura.

Cuando la cochura del esmalte se ha efectuado en retoma (después de la ceramización, denominándose igualmente este modo operativo como recocido), dicha cochura se puede hacer ventajosamente a una temperatura que permita desarrollar cristales en el esmalte (modificando, dado el caso, la interfaz) esta temperatura se elige, por ejemplo, en

el intervalo de temperaturas entre las cuales se observa una buena cobertura del esmalte y la formación de los cristales, situándose este intervalo de temperaturas especialmente entre 700 y 900°C para los esmaltes según la invención, siendo esta temperatura, dado el caso, superior a aproximadamente 250°C a 300°C en relación con la temperatura de reblandecimiento dilatométrico del esmalte (o más precisamente del vidrio/de la frita de vidrio que forma el esmalte), y preferentemente corresponde al pico exotérmico de cristalización del esmalte (o se sitúa justo en el o en el interior del pico. Así, dado el caso, el esmalte que recubre el sustrato según la invención se cristaliza después de la cocción).

Memorizando, la fabricación de las placas vitrocerámicas se efectúa generalmente como sigue: en un horno de fusión se funde el vidrio de composición elegida para formar la vitrocerámica, después el vidrio fundido se lamina en una banda o lámina estándar haciendo pasar el vidrio fundido entre cilindros de laminación y se corta la banda en las dimensiones deseadas. Las placas así cortadas se ceramizan a continuación de manera en sí conocida, consistiendo la ceramización en someter a cocción las placas según el perfil térmico elegido para transformar el vidrio en material policristalino denominado "vitrocerámica", cuyo coeficiente de dilatación es nulo o casi nulo y que resiste a un choque térmico que puede alcanzar hasta 700°C. La ceramización comprende generalmente una etapa de aumento progresivo de la temperatura hasta el ámbito de nucleación, situado generalmente próximo al ámbito de transformación del vidrio, una etapa para atravesar durante algunos minutos el intervalo de nucleación, un nuevo aumento progresivo de la temperatura hasta la temperatura de la plataforma de ceramización, mantenimiento de la temperatura de la plataforma de ceramización durante varios minutos, después un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente. Dado el caso, el procedimiento comprende igualmente una operación de corte (generalmente antes de la ceramización), por ejemplo, por chorro de agua, trazado por rueda, etc., seguido de una operación de conformación (desbaste, biselado...).

En el procedimiento según la invención, la composición precedentemente descrita se deposita, o bien sobre el artículo de vidrio precursor, o bien sobre el artículo de vitrocerámica obtenido después de la ceramización, generalmente en forma de una pasta, efectuándose preferentemente la deposición de la capa de composición por serigrafía (sin embargo la deposición se puede efectuar por otro método si fuera necesidad) siendo el espesor de la capa depositada (o película húmeda), por ejemplo, del orden de algunas micras (en particular inferior o igual a 20 μm , y generalmente inferior o igual a 10 μm). Después de depositar la composición, el artículo revestido se seca generalmente (por ejemplo, por infrarrojos o en estufa), generalmente a temperaturas del orden de 100-150°C, de manera a evaporar el disolvente (medio), fijar el recubrimiento y permitir la manipulación del artículo, resultando un recubrimiento seco y, después, según el caso, sufre un ciclo de ceramización tradicional a alta temperatura (como especialmente se citó anteriormente), acompañando la cocción de la capa la transformación del sustrato, o sufre un recocido a una temperatura situada preferentemente en la zona de cristalización como se explica anteriormente, adaptándose el tiempo de cocción en función de la temperatura elegida (por ejemplo, incrementada si la temperatura se elige más baja), presentando entonces el revestimiento obtenido un espesor generalmente del orden de algunas micras (generalmente entre 1 a 10 μm , en particular de 2 a 3,5 μm). Se prefiere generalmente el procedimiento con recocido, puesto que permite ajustar la temperatura de cocción de manera más adaptada tal como se explicó anteriormente, y permite obtener mejores propiedades mecánicas en los artículos vitrocerámicos según la invención.

En un modo de realización, el artículo según la invención es a base de una vitrocerámica de aspecto negro, con baja transmisión luminosa, inferior a 5% (tal como las placas comercializadas bajo el nombre Kerablack por la sociedad Eurokera) revestida con una capa de esmalte según la invención, por ejemplo, a base de vitrocerámicas afinadas al arsénico, de composición tal como la descrita en la solicitud de patente EP0437228 o US5070045 o FR2657079.

Preferentemente, el artículo según la invención es a base de una vitrocerámica que presenta una tasa de óxidos de arsénico (expresado en As_2O_3) inferior a 0,2%, en particular inferior a 0,1%, especialmente inferior o igual a 500 ppm, incluso nula, por ejemplo, a base de vitrocerámicas de composición tal como la descrita en la solicitud de patente WO 2012/156444 (estas vitrocerámicas tienen aspecto negro, son de baja transmisión luminosa, especialmente inferior a 5%, preferentemente comprendida entre 0,8% y 2%, estando afinadas al estaño).

El artículo según la invención puede ser igualmente de color claro, a base de una vitrocerámica transparente (tales como las placas comercializadas bajo el nombre KeraLite por las sociedades Eurokera y Keraglass) o translúcida (tales como las placas comercializadas bajo el nombre Kerawhite, Kerabiscuit o Keravanilla por la sociedad Eurokera), revestida con la capa de esmalte según la invención, pudiendo ser dicha capa para uso decorativo y/o funcional (por ejemplo, puede estar destinada a enmascarar, al menos en parte, los elementos subyacentes en reposo, tales como los elementos calefactores y pantallas eventuales, permitiendo al mismo tiempo la detección de los elementos calefacción y las pantallas eventuales cuando están en servicio).

Cuando el artículo según la invención es una placa, dicha placa puede comprender, dado el caso, relieves y/o huecos y/o puede estar provista de (o asociada con) elementos funcionales o decorativos suplementarios (marco, conectores, cables, elementos de mando, pantallas), por ejemplo, con diodos electroluminiscentes denominados "de 7 segmentos" o de cristales líquidos, panel de mando electrónico con teclas sensibles y pantalla digital, etc.). La placa según la invención puede estar montada sobre un aparato, en el interior del cual están dispuestos el o los elementos de calefacción, dado el caso, sin intermedio complejo que enmascare el interior del aparato a la vista del usuario.

- La invención se refiere también a los aparatos (o dispositivos) de cocción y/o de mantenimiento a elevada temperatura, que comprenden al menos un sustrato (placa o puerta) según la invención (por ejemplo, cocinas, mesas de cocción encastrables, hornos, etc.). La invención engloba también aparatos de cocción que comprenden una sola placa así como aparatos que comprenden varias placas, siendo cada una de estas placas, dado el caso, de fuego único o de fuegos múltiples. Por el término "fuego" se entiende un emplazamiento de cocción. La invención se refiere igualmente a aparatos de cocción mixtos cuya placa o placas de cocción comprenden varios tipos de fuegos. Además, la invención no se limita a la fabricación de placas de cocción para cocinas o mesas de cocción. Las placas fabricadas conforme a la invención pueden ser igualmente, como se detalla anteriormente, otras placas (insertos para chimeneas, cortafuegos, etc.) que deben presentar una gran insensibilidad a las variaciones de temperatura.
- Los ejemplos siguientes ilustran los resultados obtenidos con los artículos vitrocerámicos y esmaltes según la presente invención (ejemplos 1 a 4) en comparación con los ejemplos de referencia que tratan de diferentes artículos vitrocerámicos y esmaltes anteriores (ejemplos de referencia 1 a 4).
- En estos ejemplos, se fabrica una placa vitrocerámica de la cual una cara es lisa (la que debe recibir la capa de esmalte en forma de dibujos aleatorios milimétricos), y la otra presenta picos (de 80 μm de altura y circunferencia elíptica de 1,65/1,5 mm) repartidos regularmente, a partir de un vidrio que tiene una composición tal como la indicada para cada ejemplo.
- Este vidrio se funde alrededor de 1600-1750°C, en una cantidad tal que una banda de vidrio pueda ser laminada, banda de la cual se recortan las placas de vidrio de dimensiones finales 56,5 cm x 56,5 cm x 0,4 cm.
- Las placas se recubren por serigrafía sobre su capa superior con una composición de esmalte estable serigrafiable (a base de un polvo de composición detallada para cada ejemplo, formando el polvo una pasta en un medio a base de resina acrílica y aceite de pino comercializado bajo la referencia MX54 por la sociedad Ferro para su deposición sobre la placa, y dicho medio se consume a más tardar durante la cochura del esmalte) con ayuda de telas habituales de poliéster o poliamida, después se secan alrededor de 100-150°C.
- Las placas (vidrio verde o vidrio madre) recubiertas con esmalte se ceramizan a continuación sobre platos cerámicos según un ciclo tal como se describe en la patente FR2657079 (para vitrocerámicas afinadas al arsénico) o en la solicitud WO2012156444 (para las vitrocerámicas no afinadas al arsénico/vitrocerámicas afinadas al estaño).
- Se obtienen placas vitrocerámicas revestidas con una capa de esmalte, siendo el espesor de la capa de esmalte después de la cochura del orden de 2,5 μm . Estas placas se recortan para formar probetas de 70 mm x 70 mm, las cuales son ensayadas en cuanto a resistencia mecánica midiendo su factor de escala (expresado en MPa), así como su módulo de Weibull por medio de un ensayo de flexión anillo sobre trípode, interpretándose los resultados con ayuda del modelo de Weibull, como se ha descrito anteriormente en el presente texto, estando extendida la superficie decorada. La resistencia al arrancamiento del esmalte se evalúa, además, como se describe anteriormente en el presente texto con ayuda de una banda adhesiva comercializada bajo la referencia Transparent Tape 550 de la sociedad 3LM.
- Ejemplo de referencia 1:
- En este primer ejemplo de referencia, la placa vitrocerámica se fabrica a partir de un vidrio que tiene una composición según la solicitud de patente FR2657079 (vitrocerámica tradicional afinada al arsénico), esta comprende en porcentajes ponderales los óxidos siguientes:

SiO ₂	69,44
Al ₂ O ₃	18,9
Li ₂ O	3,3
MgO	0,9
ZnO	1,55
BaO	0,75
K ₂ O	0,1
TiO ₂	2,6
ZrO ₂	1,75
As ₂ O ₃	0,51
Na ₂ O	0,2

- El esmalte utilizado es un esmalte tradicional a base de un polvo que comprende 90% en peso de una frita de vidrio de composición siguiente: SiO₂: 48,6%; MgO: 3,8%; Na₂O: 2,6%; K₂O: 3,3%; Li₂O: 1,3%; CaO: 0,6%; BaO: 17,8%,

- 5 Al_2O_3 : 7,1%; ZrO_2 : 1,7%; ZnO : 8%; B_2O_3 : 5,4% y 10% en peso de un pigmento a base de óxidos de hierro, de cobre y de cromo. El factor de escala medido es del orden de 88 MPa, el módulo de Weibull (revelador de la dispersión de los resultados, siendo los resultados tanto menos dispersos cuanto mayor sea el módulo) es igual a 13,7. La nota de resistencia al arrancamiento es 0. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte (entre 20 y 400°C, este coeficiente se calcula a partir del modelo de Appen descrito en el artículo *Glass – Nature, structure and properties*, H. Scholze, Springer-Verlag, 1991) es de $74 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Ejemplo de referencia 2:

- 10 En el segundo ejemplo de referencia se procede como en el ejemplo de referencia 1, reemplazando el esmalte por un esmalte mejorado que tiene un efecto reforzante, siendo este esmalte a base de un polvo que comprende 100% en peso de una frita de vidrio sin alúmina, de composición siguiente: SiO_2 : 60,5%; MgO : 4%; Na_2O : 9,5%; Li_2O : 5%; BaO : 10%, ZrO_2 : 2%; ZnO : 4%; B_2O_3 : 5%. El factor de escala obtenido es del orden de 180 MPa (con una desviación tipo de 3,2 MPa), siendo el módulo de Weibull igual a 27 MPa. La nota de resistencia al arrancamiento es 3. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte es de $99 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

- 15 En relación al ejemplo de referencia 1 se observa un refuerzo de la vitrocerámica afinada al arsénico, pero una degradación de la resistencia al arrancamiento.

Ejemplo de referencia 3:

En este tercer ejemplo de referencia se procede como en el ejemplo de referencia 1 reemplazando la vitrocerámica por una vitrocerámica fabricada a partir de un vidrio no afinado al arsénico, que tiene una composición que comprende en porcentajes ponderales los óxidos siguientes:

SiO_2	64,8
Al_2O_3	20,76
Li_2O	3,85
MgO	0,48
ZnO	1,5
BaO	2,5
K_2O	0,2
TiO_2	3,0
ZrO_2	1,3
CaO	0,5
As_2O_3	0,05
Na_2O	0,6
SnO_2	0,3
V_2O_5	0,04
Cr_2O_3	0,02
Fe_2O_3	0,1

- 20 El factor de escala medido es del orden de 59 MPa, el módulo de Weibull es igual a 21,2. La nota de resistencia al arrancamiento es 0. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte es de $74 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Se observa una fuerte degradación de la resistencia mecánica de la vitrocerámica no afinada al arsénico revestida con el esmalte tradicional, permaneciendo satisfactoria la resistencia al arrancamiento.

Ejemplo de referencia 4:

- 25 En este cuarto ejemplo de referencia se procede como en el ejemplo de referencia 3 reemplazando el esmalte por un esmalte formado por 90% de la frita del ejemplo de referencia 2 y 10% del pigmento del ejemplo 1. El factor de escala medido es del orden de 106 MPa, el módulo de Weibull es igual a 13,3. La nota de resistencia al arrancamiento es 2. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte es de $99 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

- 30 Se observa una degradación de la resistencia mecánica de la vitrocerámica no afinada al arsénico revestida con este esmalte tradicional en relación a la obtenida con una vitrocerámica afinada al arsénico, permaneciendo débil la resistencia al arrancamiento.

Ejemplo 1:

En este primer ejemplo según la invención se procede como en el ejemplo de referencia 3, reemplazando la frita del esmalte por una frita según la invención de composición siguiente: SiO_2 : 54,5%; MgO : 4%; Na_2O : 9,5%; Li_2O : 2%; BaO : 10%; ZrO_2 : 1%; ZnO : 4%; B_2O_3 : 5%; Al_2O_3 : 10%. El factor de escala obtenido es del orden de 85 MPa, siendo el módulo de Weibull igual a 12,3. La nota de resistencia al arrancamiento es 0. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte es de $84 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Se observa que la resistencia mecánica de la vitrocerámica no afinada al arsénico revestida con el esmalte según la invención se mantiene al menos a nivel de la habitualmente obtenida con las vitrocerámicas tradicionales afinadas al arsénico, mientras que cae bastante más fuertemente cuando se utilizan los esmaltes tradicionales, mejorando al mismo tiempo la resistencia al arrancamiento en relación a la obtenida utilizando composiciones que permiten conservar una buena resistencia mecánica.

Ejemplo 2:

En este segundo ejemplo según la invención se procede como en el ejemplo 1, reemplazando la frita del esmalte por una frita según la invención de composición siguiente: SiO_2 : 56,5%; MgO : 4%; Na_2O : 9,5%; Li_2O : 2%; BaO : 10%; ZrO_2 : 2%; ZnO : 4%; B_2O_3 : 5%; Al_2O_3 : 7%. El factor de escala obtenido es del orden de 85 MPa, siendo el módulo de Weibull igual a 11,5. La nota de resistencia al arrancamiento es 0. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte es de $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Se observa aquí también que la resistencia mecánica de la vitrocerámica no afinada al arsénico revestida con el esmalte según la invención se mantiene al menos a nivel de la habitualmente obtenida con las vitrocerámicas tradicionales afinadas al arsénico, mientras que cae bastante más fuertemente cuando se utilizan los esmaltes tradicionales, mejorando al mismo tiempo la resistencia al arrancamiento en relación a la obtenida utilizando composiciones que permiten conservar una buena resistencia mecánica.

Ejemplo 3:

En este tercer ejemplo según la invención se procede como en el ejemplo 1, reemplazando la frita del esmalte por una frita según la invención de composición siguiente: SiO_2 : 57,5%; MgO : 4%; Na_2O : 9,5%; Li_2O : 2%; BaO : 10%; ZrO_2 : 1%; ZnO : 4%; B_2O_3 : 5%; Al_2O_3 : 7%. El factor de escala obtenido es del orden de 93 MPa, siendo el módulo de Weibull igual a 15. La nota de resistencia al arrancamiento es 0. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte es de $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Se observa también aquí que la resistencia mecánica de la vitrocerámica no afinada al arsénico revestida con el esmalte según la invención se mantiene al menos a nivel (incluso superior, como en el presente caso) de la habitualmente obtenida con las vitrocerámicas tradicionales afinadas al arsénico, mientras que cae bastante más fuertemente cuando se utilizan los esmaltes tradicionales, mejorando al mismo tiempo la resistencia al arrancamiento en relación a la obtenida utilizando composiciones que permiten conservar una buena resistencia mecánica.

Ejemplo 4:

En este cuarto ejemplo según la invención se procede como en el ejemplo 2 pero incluyendo esta vez una etapa de molienda suplementaria del conjunto frita /pigmentos de manera a alcanzar un diámetro medio D90 de las partículas del esmalte del orden de $4,7 \mu\text{m}$. El factor de escala de las placas esmaltadas obtenido después de la aplicación y cochura del esmalte sobre la vitrocerámica es del orden de 120 MPa, siendo el módulo de Weibull igual a 9,7. La nota de resistencia al arrancamiento es 1. El coeficiente de dilatación de la frita de vidrio/del esmalte es de $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Se observa una mejora suplementaria de la resistencia mecánica de la vitrocerámica no afinada al arsénico obtenida según el presente ejemplo en relación a la constatada anteriormente, al mismo tiempo que la resistencia al arrancamiento sigue siendo mejor en relación a la obtenida utilizando otras composiciones que permiten conservar una buena resistencia mecánica.

Las placas según la invención pueden ser utilizadas especialmente con ventajas para realizar una nueva gama de placas de cocción para cocinas o mesas de cocción, o para realizar elementos de pared o paredes (por ejemplo puertas) de hornos, o para realizar insertos de chimenea o cortafuegos, etc.

REIVINDICACIONES

1. Artículo vitrocerámico, en particular placa vitrocerámica destinada, por ejemplo, a cubrir o recibir al menos un elemento de calefacción, estando dicho artículo revestido al menos en parte con una capa de un esmalte formado por una frita de vidrio de la siguiente composición, expresándose las proporciones en porcentajes ponderales:

SiO ₂	50 – 66% y preferentemente $50 < \text{SiO}_2 \leq 65\%$
MgO	3 – 8% y preferentemente 3 – 6%
Na ₂ O	7 – 15%
K ₂ O	$\leq 3\%$
Li ₂ O	$\leq 3\%$, especialmente $\leq 2\%$
CaO	$\leq 1\%$
BaO	$> 0 - 15\%$ y preferentemente 5 – 15%
Al ₂ O ₃	$> 3 - 20\%$ y de preferencia $3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$
ZrO ₂	0 – 4%, de preferencia $0 < \text{ZrO}_2 < 4\%$, especialmente 0,5 – 2%.
ZnO	$> 0 - 5\%$
B ₂ O ₃	$> 0 - 6\%$ y de preferencia $0 < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 5\%$

5 estando comprendida, además, la suma de los óxidos alcalinotérreos CaO + BaO entre 8 y 15%, y la suma de los óxidos alcalinos Na₂O + K₂O + Li₂O está comprendida, además, entre 7 y 20%.

2. Artículo vitrocerámico según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicha frita comprende más de 4% de Al₂O₃, en particular más de 5% de Al₂O₃, incluso al menos 7% de Al₂O₃.

10 3. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la frita de vidrio comprende más de 7% de Na₂O, preferentemente al menos 8% de Na₂O, y/o comprende menos 13% de BaO, preferentemente a lo sumo 12% de BaO.

4. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la frita de vidrio comprende a lo sumo 2% de Li₂O, incluso está exenta de Li₂O.

15 5. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** este artículo está formado por una vitrocerámica que comprende al menos 0,2%, preferentemente menos de 0,1% en peso de óxidos de arsénico, particularmente comprende una tasa de óxidos de arsénico inferior o igual a 0,05% en peso, incluso nula.

6. Artículo vitrocerámico según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el artículo está revestido con dicha capa de esmalte en al menos una parte de su cara superior.

20 7. Composición de esmalte para artículo vitrocerámico, formada por una frita de vidrio de la siguiente composición, expresándose las proporciones en porcentajes ponderales:

SiO ₂	50 – 66% y preferentemente $50 < \text{SiO}_2 \leq 65\%$
MgO	3 – 8% y preferentemente 3 – 6%
Na ₂ O	7 – 15%
K ₂ O	$\leq 3\%$
Li ₂ O	$\leq 3\%$, especialmente $\leq 2\%$
CaO	$\leq 1\%$
BaO	$> 0 - 15\%$ y preferentemente 5 – 15%
Al ₂ O ₃	$> 3 - 20\%$ y de preferencia $3 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$
ZrO ₂	0 – 4%, de preferencia $0 < \text{ZrO}_2 < 4\%$, especialmente 0,5 – 2%.
ZnO	$> 0 - 5\%$
B ₂ O ₃	$> 0 - 6\%$ y de preferencia $0 < \text{B}_2\text{O}_3 \leq 5\%$

estando comprendida, además, la suma de los óxidos alcalinotérreos $\text{CaO} + \text{BaO}$ entre 8 y 15%, y la suma de los óxidos alcalinos $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ está comprendida, además, entre 7 y 20%.

- 5 8. Composición de esmalte según la reivindicación 7, **caracterizada porque** la frita de vidrio comprende más de 4% de Al_2O_3 , particularmente más de 5% de Al_2O_3 , incluso al menos 7% de Al_2O_3 , y/o comprende más de 7% de Na_2O , preferentemente al menos 8% de Na_2O , y/o comprende menos de 13% de BaO , preferentemente a lo sumo 12% de BaO , y/o comprende a lo sumo 2% de Li_2O , incluso está exenta de Li_2O .
9. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizada porque** el esmalte/la frita de vidrio presenta un coeficiente de dilatación de al menos $60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de preferencia al menos $75 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
- 10 10. Composición de esmalte según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada porque** la frita y/o los pigmentos presentan un D_{90} inferior a 20 μm , ventajosamente inferior a 15 μm , particularmente inferior a 10 μm , especialmente inferior a 5 μm .
- 15 11. Procedimiento de fabricación de un artículo vitrocerámico, particularmente según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la composición según una de las reivindicaciones 7 a 10 se aplica sobre el artículo de vidrio precursor antes de la ceramización, siendo sometida dicha composición a cochura durante el ciclo de ceramización, y/o en el cual se aplica dicha composición sobre el artículo vitrocerámico después de la ceramización, a continuación dicha composición se somete a cochura.
- 20 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la cochura del esmalte se efectúa después de la ceramización, preferentemente a una temperatura situada en la zona de cristalización, preferentemente próxima al pico de cristalización, y/o a una temperatura superior a aproximadamente 250°C a 300°C en relación a la temperatura de reblandecimiento dilatométrico del esmalte.
- 25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** la frita y/o los pigmentos se trituran y/o se tratan de manera a obtener un diámetro medio D_{90} inferior a 20 μm , ventajosamente inferior a 15 μm , en particular inferior a 10 μm , especialmente inferior a 5 μm , antes de la aplicación y cochura de la composición.
14. Dispositivo de cocción y/o el mantenimiento a temperatura elevada, que comprende una placa vitrocerámica según una de las reivindicaciones 1 a 6 y uno o varios elementos de calefacción.