



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 302**

51 Int. Cl.:
C03C 3/093 (2006.01)
C03C 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02291684 .5**
86 Fecha de presentación : **05.07.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1275620**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

54 Título: **Una composición de esmalte sin plomo, los esmaltes y artículos de vitrocerámica correspondientes, un nuevo vidrio mineral sin plomo.**

30 Prioridad: **09.07.2001 FR 01 09080**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **Eurokera**
B.P. 1
77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es: **Beunet, Lionel;**
Hyvard, Sebastien;
Minier, Fabrice;
Peschiera, Sophie y
Remy, Christophe

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 295 302 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).

ES 2 295 302 T3

DESCRIPCIÓN

Una composición de esmalte sin plomo, los esmaltes y artículos de vitrocerámica correspondientes, un nuevo vidrio mineral sin plomo.

La invención se refiere a una composición de esmalte sin plomo original, a los esmaltes y materiales de vitrocerámica correspondientes así como a un vidrio mineral sin plomo.

Más específicamente, la invención se refiere a:

- dicha composición de esmalte sin plomo que contiene partículas de un vidrio mineral sin plomo;
- el vidrio que puede obtenerse mediante la cocción de dicha composición;
- artículos de vitrocerámica decorados con dicho esmalte, que puede obtenerse a partir de dicha composición de esmalte;
- el vidrio mineral sin plomo particularmente adecuado como elemento constitutivo de dicha composición de esmalte;

En el documento US-A-4 883 705, también se describen algunas composiciones de vidrio mineral sin plomo dentro del contexto de la fabricación de sustratos de cerámica usados para dispositivos electrónicos. Dichas composiciones se caracterizan por un contenido de SiO₂ relativamente bajo (del 38 al 48% en peso), un contenido de ZnO relativamente alto (del 10 al 20% en peso), un contenido de CaO relativamente alto (del 1 al 8% en peso) y un contenido de Li₂O + Na₂O + K₂O relativamente bajo (del 0 al 5% en peso).

La mayoría de las placas de cocción de vitrocerámica comerciales están decoradas con ayuda de esmaltes de diversos colores. Dicha decoración por un lado se adecua a criterios estéticos, lo que implica una amplia diversidad de tintes y dibujos y por otro lado pretende conseguir el objetivo de seguridad, definiendo con estas decoraciones la ubicación de las áreas de calor y que, durante el funcionamiento de la cocina, pueden alcanzar altas temperaturas.

La preparación de los esmaltes se realiza normalmente en varias etapas. En primer lugar, se funde un vidrio de acuerdo con las técnicas convencionales de la industria del vidrio. Este vidrio se tritura después hasta un tamaño de partícula que es compatible con la técnica posterior de aplicación del esmalte sobre el soporte a esmaltar (una técnica de aplicación que consiste generalmente en serigrafía o en decalcomanía). Se añaden pigmentos y/o agentes opacificantes al polvo de vidrio que pretenden otorgar al esmalte final su tono y su opacidad. La mezcla en polvo resultante (polvo de vidrio más pigmentos y/o agentes opacificantes) se incorpora finalmente en una aglutinante orgánico, en proporciones que se ajustan a la viscosidad deseada para la pasta resultante. La composición de esmalte obtenida de este modo está preparada para el uso.

La composición de esmalte se aplica sobre la superficie en cuestión, mediante serigrafía directa, mediante transferencia, mediante decalcomanía o mediante cualquier otro proceso, después se seca y se cuece mediante un ciclo térmico apropiado, que comprende típicamente una meseta a una temperatura de más de 900°C.

Además de las dos funciones que se muestran anteriormente, (con referencia a estética y seguridad), las decoraciones de esmalte deben satisfacer los requisitos fisicoquímicos que surgen a partir de las condiciones de uso de las placas de cocción de vitrocerámica, placas de cocción en las que generalmente se incorporan dichas decoraciones. Por lo tanto, las decoraciones deben ser capaces de resistir ataques mediante ácidos y bases; deben ser fáciles de limpiar, incluso después de la calcinación de restos de comida; deben tener una buena resistencia a la abrasión, a la fricción con piezas de metal; deben ser insensibles al arrancamiento. La incorporación de dichas decoraciones no debe afectar demasiado a la resistencia mecánica de las placas a las que se incorporan. A día de hoy, algunas placas en el mercado pueden romperse, cuando se ejerce una presión del orden de 70 a 80 MPa sobre la superficie esmaltada. En algunas condiciones, especialmente de transporte y de almacenamiento extremas, se necesita una resistencia a una presión mayor (120-140 MPa) para las placas.

Tradicionalmente, la introducción de un óxido de plomo en la composición de vidrio (dentro de la composición del esmalte) disminuye fuertemente la viscosidad y garantiza de este modo un buen revestimiento, es decir, una buena humidificación y una buena cobertura de la vitrocerámica por el esmalte. Sin embargo, en vista de la tendencia actual de eliminar elementos tóxicos de los productos usados en la cocina, se considera que los esmaltes usados para la decoración de placas de vitrocerámica deben estar libres de dichos elementos, y en particular de metales pesados, tales como el plomo.

De acuerdo con la técnica anterior, en el contexto de una búsqueda de productos muy eficaces, se han descrito numerosas composiciones de vidrio sin plomo y composiciones de esmalte que incorporan dichos vidrios.

En el documento FR-A-2 686 333, se describen composiciones de vidrio que no tienen plomo ni cadmio y que se diseñan para vitrificación, esmaltado y decoración. Dichas composiciones no contienen plomo, cadmio, zinc, estaño,

ES 2 295 302 T3

ni flúor. Éstas pueden contener en particular bario, entre el 0 y el 12% en peso de óxido de bario. Finalmente, se caracterizan por un contenido de CaO relativamente alto (del 3 al 18% en peso).

Los propios Solicitantes han descrito, en el documento FR-A-2 732 960, composiciones de esmalte sin plomo que comprenden partículas de vidrio finamente divididas, partículas de pigmento finamente divididas y un aglutinante orgánico, que se caracterizan porque el vidrio tiene un coeficiente de dilatación térmica de menos de o igual a $55 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{K}$ y tiene la siguiente composición, en porcentajes en peso, en base a los óxidos:

10	SiO ₂	45-60
	B ₂ O ₃	0-10
15	Al ₂ O ₃	6-17
	Li ₂ O	0-2
	Na ₂ O	0-3
20	K ₂ O	0-3
	Li ₂ O + Na ₂ O + K ₂ O	< 4
	CaO	0-12
25	MgO	0-9
	ZnO	0-17
	BaO	0-27
30	SrO	0-16
	CaO + MgO + ZnO + BaO + SrO	22-42
	TiO ₂	0-2
35	ZrO ₂	0-7

teniendo dicho vidrio una temperatura de reblandecimiento T_L mayor de 680°C.

El solicitante ha continuado con su trabajo de investigación y está ahora en condiciones de proporcionar nuevas composiciones de esmalte sin plomo que contienen partículas de vidrio mineral sin plomo y los nuevos esmaltes correspondientes.

Los esmaltes de la invención, que se elaboran convencionalmente a partir de dichos vidrios sin plomo, son particularmente eficaces en términos de resistencia a la fricción con piezas metálicas y de resistencia al arrancamiento. Además, dichos esmaltes afectan sólo ligeramente a la resistencia mecánica de las placas de vitrocerámica sobre las que pueden disponerse.

Dichos esmaltes de la invención se analizan de hecho como mejoras de los descritos en el documento FR-A 2 732 960.

De acuerdo con este primer objeto, la presente invención se refiere a composiciones de esmalte sin plomo que contienen, convencionalmente, partículas de vidrio finamente divididas (generalmente de un tamaño de partícula medio de menos de $5 \mu\text{m}$), partículas de pigmento finamente divididas y un aglutinante orgánico. De forma característica, dichas composiciones de esmalte comprenden partículas de vidrios minerales específicos, que no tienen plomo (así como ningún metal tóxico) y que son más particularmente adecuadas para la fabricación de esmaltes. Dichos vidrios minerales tienen esencialmente la siguiente composición en peso, (es decir, expresada en porcentajes en peso en base a los óxidos):

ES 2 295 302 T3

	SiO₂	45-60
	B₂O₃	0-10
5	Al₂O₃	6-17
	Na₂O	0-7
	K₂O	0-7
10	Li₂O	0-7
	Con Na₂O + K₂O + Li₂O	> 4
	CaO	0-12
15	BaO	13-27
	ZnO	3-17
	MgO	0-9
20	TiO₂	0-2
	ZrO₂	0-7

25 La sílice es un componente convencional de los vidrios minerales. Juega un papel predominante en las propiedades tales como la dureza del vidrio y su durabilidad química. Su contenido, en los vidrios utilizados, es mayor que o igual al 45% para obtener el resultado esperado en términos de dureza y durabilidad química. Su contenido no supera el 60% para permitir una fusión correcta y un revestimiento correcto de los esmaltes que incorporan dichos vidrios.

30 El B₂O₃ se incorpora generalmente en el vidrio para permitir rebajar la viscosidad del esmalte (preparado a partir de dicho vidrio) y por lo tanto para permitir garantizar un buen recubrimiento sobre el sustrato a decorar, mientras que al mismo tiempo no se provoca un aumento exagerado del coeficiente de dilatación. La calidad del revestimiento influye directamente en la facilidad de limpieza del esmalte, que es mejor para superficies lisas. El B₂O₃ mejora además las resistencias a la abrasión del esmalte. El B₂O₃ no debe incorporarse en exceso (por encima del 10%), ya que entonces puede aparecer una iridiscencia no deseable alrededor de los elementos de decoración del esmalte (esmalte que incorpora a dicho vidrio) después de su cocción. El B₂O₃ se incorpora generalmente a razón del 5 al 6% en peso. Desarrolla una acción perceptible a partir y por encima del 0,5% en peso.

40 El Al₂O₃ se incorpora a una concentración mayor o igual al 6%, para aumentar la dureza del esmalte. La alúmina aumenta la microdureza del esmalte y por lo tanto, especialmente su resistencia al rayado. Por encima del 17% de Al₂O₃, la viscosidad del esmalte se hace demasiado alta y pone en peligro un revestimiento correcto.

45 Usados individualmente o en combinación, Li₂O, Na₂O y K₂O facilitan la fusión del vidrio y rebajan la viscosidad del esmalte que incorpora dicho vidrio (lo que favorece su revestimiento). Estos tres óxidos pueden incluirse, cada uno hasta el 7% en peso y se incorporan en cualquier caso conjuntamente, a más del 4% en peso. Esta enseñanza de la invención contradice la de la solicitud FR-A-2 732 960. El solicitante ha establecido actualmente la consecuencia positiva (particularmente en términos de resistencia al arrancamiento y a la fricción con piezas metálicas) de este mayor contenido de óxido(s) de metal(es) alcalino(s). En el contexto de una variante ventajosa de la invención, se recomienda incorporar dichos metales alcalinos a más del 4,5% en peso y más ventajosamente a más del 5% en peso:

ventajosamente Na₂O + K₂O + Li₂O > 4,5; más ventajosamente > 5.

55 El CaO puede estar presente para mejorar la durabilidad química del vidrio y el revestimiento del esmalte que incorpora a dicho vidrio. Desarrolla una acción perceptible a partir y por encima del 0,5% en peso. Su concentración en la composición de los vidrios de la invención no debe superar el 12%, para mantener una buena resistencia a la abrasión. Este óxido se incorpora ventajosamente en un contenido bajo, entre el 0 (0,5%) y el 2% y más ventajosamente entre el 0 y < 1%.

60 El BaO siempre está presente, en un contenido relativamente alto, del 13 al 27%. El BaO garantiza de este modo una buena durabilidad química del esmalte que incorpora al vidrio. El BaO se incorpora por lo tanto para mejorar la resistencia a la abrasión del esmalte. Usado en una cantidad mayor, pone en peligro el revestimiento del esmalte.

65 El ZnO siempre está presente, en un contenido de entre el 3 y el 17%, ventajosamente entre el 5 y el 17% y más ventajosamente entre el 5 y < 10%. Las cantidades excesivas de ZnO pueden poner en peligro la temperatura de reblandecimiento del vidrio, y por tanto del esmalte. El ZnO otorga resistencia a la abrasión al esmalte.

ES 2 295 302 T3

Análogamente, el MgO puede otorgar una mejor resistencia a la abrasión al esmalte. El MgO desarrolla una acción perceptible a partir de y por encima del 0,5%. Usado por encima del 9%, el MgO puede poner en peligro la durabilidad química del esmalte.

- 5 El TiO₂ es adecuado para endurecer el esmalte final. Juega un papel muy positivo en la durabilidad química de dicho esmalte.

Análogamente, el ZrO₂ es adecuado para endurecer el esmalte final. También juega un papel muy positivo en la durabilidad química de dicho esmalte. No aumenta la dilatación del vidrio. Su incorporación se limita a un valor
10 máximo del 7%, valor por encima del cual se hace difícil fundir el vidrio sin la aparición de inclusiones sólidas no fundidas.

Los constituyentes esenciales de los vidrios de las composiciones de esmalte de la invención - SiO₂, Al₂O₃, Na₂O
15 y/o K₂O y/o Li₂O, BaO y ZnO - se incorporan ventajosamente en combinación con al menos un constituyente opcional - B₂O₃, CaO, MgO, TiO₂, ZrO₂ -. La cantidad mínima de incorporación de dichos constituyentes opcionales es obviamente aquella en la que desarrollan un efecto. Esta cantidad mínima se sitúa generalmente en el 0,5%.

Además de los constituyentes esenciales y opcionales que se han mostrado anteriormente, los vidrios de las composiciones de esmalte de la invención pueden contener otros constituyentes. Obviamente, contienen dichos constituyentes
20 sólo en una cantidad limitada (menos del 5%, generalmente menos del 2%), solamente en una cantidad que no pone en peligro las características de los vidrios y por lo tanto las de los esmaltes de la invención. De este modo no se excluye de ninguna manera que los vidrios de las composiciones de esmalte de la invención contengan óxido de estroncio (SrO).

25 De forma particularmente preferida, los vidrios de las composiciones de esmalte de la invención tienen esencialmente la composición a continuación, que se expresa en porcentajes en peso de óxidos:

30	SiO ₂	45-55
	B ₂ O ₃	4-6
	Al ₂ O ₃	6-8
	Na ₂ O	2-4
35	K ₂ O	2-4
	Li ₂ O	1-3
	CaO	0-2
40	BaO	16-19
	ZnO	6-10
	MgO	3-5
45	TiO ₂	0-2
	ZrO ₂	1-3

50 Dentro de dicha composición preferida, ventajosamente:

- Na₂O + K₂O + Li₂O > 5; y/o
- CaO 0 - < 1.

55

Con respecto a los pigmentos (y/o agentes opacificantes) y los aglutinantes que pueden incorporarse en las composiciones de esmalte sin plomo de la invención, en la preparación de dichos esmaltes, estos son pigmentos (y/o agentes opacificantes) y aglutinantes convencionales, que se incorporan de forma convencional.

60 Convencionalmente, los esmaltes blancos se obtienen mediante la adición de óxido de cerio y/o óxido de titanio, cuyo tamaño medio de partícula está en el orden de y es generalmente menor de 1 μm, no solamente con respecto al poder de coloración y al poder opacificante de dichos óxidos, sino también para garantizar una buena resistencia a la abrasión del esmalte final (para minimizar, incluso para evitar, cualquier desprendimiento de granos de pigmento de dicho esmalte final). Se recomienda particularmente el uso de óxido de titanio.

65

Otros óxidos, tales como los de hierro, cromo, cobalto, zinc, manganeso en solitario, en mezcla o añadidos al óxido de cerio y/o al óxido de titanio, se usan para obtener esmaltes coloreados, particularmente esmaltes pardos.

ES 2 295 302 T3

La cantidad de adición en peso de los pigmentos al vidrio básico está típicamente en el orden del 10 al 40% (en peso) de acuerdo con el color y la opacidad deseados.

5 Puede incorporarse cualquier tipo de aglutinante orgánico a la composición de la invención, y en particular, aglutinantes que se basan en aceite de pino o en resinas acrílicas, a contenidos que varían típicamente entre el 30 y 60% en peso. La proporción de incorporación de dicho aglutinante determina la viscosidad de la pasta y permite ajustar el grosor del esmalte después de la cocción.

10 Las composiciones de esmalte de la invención, que se tratan con calor, generan convencionalmente los esmaltes de la invención, que constituyen el segundo objeto de dicha invención.

15 Dichos esmaltes son más particularmente adecuados para la decoración de artículos de vitrocerámica. Dichos artículos, decorados con los esmaltes de la invención obtenidos a partir de una composición de esmalte de la invención, constituyen el tercer objeto de dicha invención.

Particularmente, estos artículos de vitrocerámica son placas de cocción de vitrocerámica. Ya se ha entendido que la invención se ha desarrollado en particular en este contexto.

20 Dichos esmaltes, que se disponen sobre una placa de vitrocerámica, mantienen una resistencia aceptable de la cara esmaltada, tienen unas buenas características de durabilidad química, buenas características de capacidad de limpieza y buenas características de resistencia al arrancamiento y buenas características de resistencia a la abrasión.

25 Los vidrios que tienen la composición especificada anteriormente - vidrios que son elementos constitutivos de las composiciones de esmalte de la invención - son nuevos y constituyen un cuarto objeto de dicha invención. Dicho cuarto objeto está constituido por los vidrios minerales que tienen esencialmente la siguiente composición en peso (es decir, expresada en porcentajes en peso en base a los óxidos):

30	SiO ₂	45-60
	B ₂ O ₃	0-10
	Al ₂ O ₃	6-17
35	Na ₂ O	0-7
	K ₂ O	0-7
	Li ₂ O	0-7
40	con Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	> 4, ventajosamente > 5
	CaO	0-12
	BaO	13-27
45	ZnO	3-17
	MgO	0-9
	TiO ₂	0-2
50	ZrO ₂	0-7

55 Ventajosamente dichos vidrios minerales tienen la composición indicada anteriormente con el contenido de ZnO entre el 5 y el 17% en peso y más ventajosamente entre el 5 y < 10% en peso.

Ventajosamente dichos vidrios minerales sin plomo tienen la composición indicada anteriormente con el contenido de CaO entre el 0 y el 2% en peso y más ventajosamente entre el 0 y < 1% en peso.

60

65

ES 2 295 302 T3

De forma particularmente preferida, los vidrios de la invención tienen esencialmente la composición a continuación, que se expresa en porcentaje en peso de óxidos:

5	SiO ₂	45-55
	B ₂ O ₃	4-6
	Al ₂ O ₃	6-8
10	Na ₂ O	2-4
	K ₂ O	2-4
	Li ₂ O	1-3
15	con Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	> 5
	CaO	0-2
	BaO	16-19
20	ZnO	6-10
	MgO	3-5
	TiO ₂	0-2
25	ZrO ₂	1-3

Los vidrios originales proporcionados son más interesantes particularmente cuando se usan como materia prima en la fabricación de esmaltes (véase anteriormente).

30 La invención se ilustra mediante los Ejemplos a continuación (Ejemplos 4 a 7). La utilidad de los mismos se basa en la consideración de dichos Ejemplos 4 y 7 y la de los Ejemplos Comparativos 1 a 3. Los Ejemplos 1 y 2 ilustran las enseñanzas del documento FR-A-2 732 960. El Ejemplo 3 ilustra el efecto de la no incorporación de ZnO en la composición del vidrio. Los Ejemplos 5 a 7 ilustran vidrios y composiciones de esmalte de la invención. El Ejemplo 4 ilustra otra composición de esmalte de la invención.

35 La Tabla 1 a continuación presenta un grupo de composiciones de vidrio sin plomo que permite la preparación de esmaltes para la decoración de placas de vitrocerámica. Estas composiciones de vidrio se expresan, en porcentajes en peso, en base a los óxidos.

40 Debe observarse que es posible que los vidrios se fundan a partir de los materiales de partida habituales, en forma de óxidos u otros compuestos, que mediante descomposición se convierten en óxidos, en las proporciones deseadas. Por ejemplo, pueden usarse carbonato de litio y nitrato de sodio como fuentes de litio y de sodio, respectivamente.

45 Los vidrios se funden a 1.550°C, en una cantidad que es suficiente para que después de la trituration, quede disponible suficiente material para el resto del proceso. Al final del ciclo de fusión, es decir, típicamente después de 5 horas a la temperatura mencionada anteriormente, una parte del vidrio se vierte en agua, después se seca en un horno mientras que la parte restante se vierte en la forma de placa, para permitir la caracterización del vidrio.

50 El vidrio vertido en agua está en forma de fragmentos amorfos que se secan, de trituran y se tamizan en varias etapas, hasta que se obtiene un tamaño medio de partícula lo suficientemente fino (menos de 5 μm) para el proceso de aplicación de esmalte adicional. La trituration se realiza, por ejemplo, con ayuda de trituradores de perlas de aluminio, en seco o en un medio alcohólico. El polvo recogido se seca después y se somete a un control del tamaño de partícula.

55 En esta etapa, se añaden los pigmentos y se mezclan con el polvo de vidrio obtenido anteriormente. El total obtenido se tritura opcionalmente de nuevo. La naturaleza y la cantidad de estos pigmentos dependen del color deseado para el esmalte final.

60 Los pigmentos usados en el contexto de estos Ejemplos son comercializados por la compañía DMC² con las denominaciones X 928, B 768 y EV 1082. De hecho se añadieron los siguientes.

- el 12% en peso de X 928.
- el 10% en peso de B 768
- 65 - el 8% en peso de EV 1082,

al 70% en peso de vidrio sinterizado para los Ejemplos 1, 2 y 5;

ES 2 295 302 T3

- el 6% en peso de X 928
- el 5% en peso de B 768
- el 4% en peso de EV 1082,

al 85% de vidrio sinterizado para los Ejemplos 3, 4, 6 y 7.

La última etapa de preparación del esmalte consiste en la incorporación de un aglutinante orgánico a la mezcla en polvo de vidrio y pigmentos.

En el contexto de los Ejemplos, se incorpora un tipo de aglutinante orgánico que se basa en aceite de pino. Las composiciones de esmalte constituidas contienen del orden del 50% en peso de dicho aglutinante.

La aplicación de dichas composiciones de esmalte en un sustrato de vitrocerámica se realizó mediante serigrafía directa. Las placas usadas son las comercializadas por el solicitante, EUROKERA, con la marca comercial Kérablack, descritas en la Patente de Estados Unidos US-A-5.070.045.

La cocción de la composición de esmalte se realizó con un ciclo térmico que comprende una meseta a una temperatura de 925°C durante 20 minutos. Después de la finalización de este ciclo, la capa de esmalte tiene típicamente un grosor del orden de 3 a 5 μm .

Las placas esmaltadas se sometieron a ensayos:

- en términos de resistencia mecánica, su módulo de rotura (MOR: expresado en MPa) por medio de un aparato con tres puntos de fijación, estando la superficie decorada en extensión; también se sometieron a un ensayo normalizado de resistencia a la rotura. El porcentaje de muestras rotas de registró para una energía de impacto dada (expresada en Julios), el impacto se debía a la caída de una sartén;

- en términos de resistencia al arrancamiento: una cinta adhesiva (tipo Scotch®) se adhiere al esmalte en la placa y después se retira con una fuerza dada. Después se observa si el esmalte se arranca;

- en términos de resistencia a la fricción con piezas metálicas: la superficie decorada se frota con diversas piezas metálicas (sartenes o monedas). La intensidad de las marcas y la facilidad de eliminación de las mismas se evaluaron después usando productos comerciales que se comercializan específicamente para limpiar este tipo de placas (placas vitrocerámicas decoradas con dibujos esmaltados). Al resultado global se le asigna una calificación hasta 20. Cuanto mejor sea la calificación, mejor será la resistencia a la fricción con metales.

Los resultados de dichos ensayos se dan en la segunda parte de la Tabla 1 a continuación.

Las placas de la invención son más que adecuadas con respecto a otros productos, desarrollados en el documento FR-A-2 732 960.

TABLA 1

Composición (% en peso)	EJEMPLOS COMPARATIVOS			INVENCION			
	1 FR-A-2 732 960	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	51,4	51,3	55	50	49,5	49,1	48,6
B ₂ O ₃	5,5	5,5	6,9	5,5	5,4	5,4	5,4
Al ₂ O ₃	7,2	7,2	7,1	7,3	7,2	7,1	7,1
Na ₂ O	2	2,6	2,6	2,7	4,4	2,6	2,6
K ₂ O	-	-	3,3	-	-	2,7	3,3
Li ₂ O	1,3	1,2	1,3	2,1	1,3	1,3	1,3
CaO	5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
BaO	13,7	18	17,8	18,2	18	17,8	17,8
ZnO	7,1	8	0	8,1	8	8	8
MgO	3,1	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
ZrO ₂	1,7	1,7	1,7	1,8	1,8	1,7	1,7

ES 2 295 302 T3

5	% de pigmento usado	30%	30%	15%	15%	30%	15%	15%
	(MOR (MPa)	122	149	130	145	122	154	140
10	% de rotura después del impacto a	0% a 3 J	0% a 3 J	100% a 2,3 J	0% a 3 J	0% a 3 J	0% a 3 J	20% a 3 J
	(Julios)							
15	Arrancamientos	Algunos	Algunos	Algunos	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
	Calificación							
20	(/20) de los ensayos de fricción piezas metálicas	10	13	17,5	14	15	16,5	17,5

25 Los esmaltes de la invención son de hecho más eficaces que los esmaltes de la técnica anterior.

Los esmaltes obtenidos a partir de las composiciones de vidrio de la invención son más eficaces que los esmaltes obtenidos a partir de las composiciones de vidrio de acuerdo con el documento FR-A 2 732 960. Muestran un aumento notable en términos de resistencia al arrancamiento y resistencia a la fricción con piezas metálicas, sin generar una degradación de la resistencia mecánica de las placas sobre las que se incorporan (para esmaltarlas).

35 El Ejemplo 3 ilustra la necesidad de que el precursor de la composición de vidrio contenga zinc. Dicho zinc permite que la placa esmaltada presente una resistencia mecánica aumentada (evaluada particularmente mediante el ensayo para medir el porcentaje de rotura después del impacto) y simultáneamente, permite que el esmalte presente una buena resistencia al arrancamiento y una buena resistencia a la fricción con piezas metálicas.

40

45

50

55

60

65

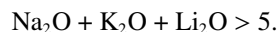
ES 2 295 302 T3

REIVINDICACIONES

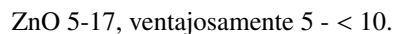
5 1. Un vidrio mineral sin plomo, que tiene esencialmente la composición a continuación, que se expresa en porcentajes en peso de óxidos:

	SiO ₂	45-60
	B ₂ O ₃	0-10
10	Al ₂ O ₃	6-17
	Na ₂ O	0-7
	K ₂ O	0-7
15	Li ₂ O	0-7
	con Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	> 4
	CaO	0-12
20	BaO	13-27
	ZnO	3-17
25	MgO	0-9
	TiO ₂	0-2
	ZrO ₂	0-7.

30 2. El vidrio mineral de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene esencialmente la composición indicada con:



35 3. El vidrio mineral de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que tiene esencialmente la composición indicada con:



40 4. El vidrio mineral de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene esencialmente la composición indicada con:



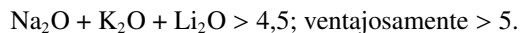
45 5. El vidrio mineral de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene esencialmente la composición a continuación, que se expresa en porcentajes en peso de óxidos:

	SiO ₂	45-55
	B ₂ O ₃	4-6
50	Al ₂ O ₃	6-8
	Na ₂ O	2-4
	K ₂ O	2-4
55	Li ₂ O	1-3
	con Na ₂ O + K ₂ O + Li ₂ O	> 5
	CaO	0-2
60	BaO	16-19
	ZnO	6-10
	MgO	3-5
65	TiO ₂	0-2
	ZrO ₂	1-3.

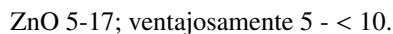
ES 2 295 302 T3

6. Una composición de esmalte sin plomo que comprende partículas de vidrio finamente divididas, partículas de pigmento finamente divididas y un aglutinante orgánico, **caracterizada** porque el vidrio de dichas partículas es un vidrio mineral sin plomo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

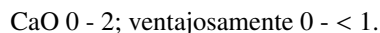
5 7. La composición de esmalte de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho vidrio mineral tiene esencialmente la composición indicada con:



10 8. La composición de esmalte de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en la que dicho vidrio mineral tiene esencialmente la composición indicada con:



15 9. La composición de esmalte de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que dicho vidrio mineral tiene esencialmente la composición indicada con:



20 10. La composición de esmalte de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en la que dicho vidrio mineral tiene esencialmente la composición a continuación, que se expresa en porcentaje en peso de óxidos:

25	SiO_2	45-55
	B_2O_3	4-6
	Al_2O_3	6-8
	Na_2O	2-4
30	K_2O	2-4
	Li_2O	1-3
35	con $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ ventajosamente > 5	
	CaO	0-2, ventajosamente $0 - < 1$
	BaO	16-19
40	ZnO	6-10
	MgO	3-5
	TiO_2	0-2
45	ZrO_2	1-3.

11. Un esmalte que puede obtenerse mediante la cocción de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10.

50 12. Un artículo de vitrocerámica, que comprende una decoración en esmalte, en el que dicho esmalte es un esmalte de acuerdo con la reivindicación 11.

13. El artículo de vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque es una placa de cocción.

55

60

65