



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 553 330**

⑫ Int. Cl.:  
**C03B 18/02** (2006.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2007 E 07858662 (5)**

⑯ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2086894**

---

④ Título: **Método de fabricación de un vidrio flotado precursor de vitrocerámica**

⑩ Prioridad:  
**07.11.2006 FR 0654760**

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.12.2015**

⑬ Titular/es:  
**EUROKERA (100.0%)  
B.P. 1 JOUARRE  
77640 JOUARRE, FR**

⑭ Inventor/es:  
**GOULAS, CATHERINE;  
JACQUES, RÉMI y  
QUEREL, GILLES**

⑮ Agente/Representante:  
**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 553 330 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

Método de fabricación de un vidrio flotado precursor de vitrocerámica

La invención se refiere a la fabricación de vidrio plano (o llano) por flotación, siendo dicho vidrio un precursor de vitrocerámica.

5 Las vitrocerámicas son materiales ricos en sílice que comprenden al menos una fase cristalina y que se obtienen después de un tratamiento térmico de ceramización a partir de un vidrio precursor (o vidrio padre). Las vitrocerámicas presentan un coeficiente de dilatación lineal muy pequeño, generalmente inferior a  $15 \cdot 10^{-7}$  K<sup>-1</sup>. La vitrocerámica puede comprender al menos 50% en masa de sílice. Una familia importante de vitrocerámicas es la que comprende a la vez SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>O para la que el tratamiento de ceramización conduce a cristales de beta eucryptita o beta espodumena o beta cuarzo.

10 Estas vitrocerámicas, translúcidas u opacas, encuentran utilidad principalmente como encimeras o placas resistentes al fuego y, más generalmente, en usos que necesitan un vidrio con un coeficiente de dilatación muy pequeño. Sin embargo, las vitrocerámicas presentan el inconveniente de tener una gran tendencia a la desvitrificación en caliente, lo que conlleva habitualmente numerosas intervenciones de mantenimiento de las instalaciones de formado. En 15 efecto, las placas o láminas de vitrocerámica se realizan habitualmente por laminado entre rodillos metálicos y los depósitos de las desvitrificaciones dañan la superficie de dichos rodillos. Por lo tanto, estos deben ser rectificados periódicamente (incluso cada 2 a 3 días) e incluso reemplazados. Por lo tanto, las instalaciones de formado de las vitrocerámicas se conciben habitualmente para hacer que las intervenciones de mantenimiento sean fáciles, lo que implica una gran accesibilidad a los rodillos de laminado, incluso en el transcurso de la fabricación. Por lo tanto, es 20 impensable para el experto formar vitrocerámicas en instalaciones gigantescas cuyo núcleo permanezca inaccesible durante el funcionamiento como es el caso de las instalaciones de flotación del vidrio. En efecto, estas instalaciones tienen varias decenas de metros, incluso varias centenas de metros de longitud por varios metros de anchura y el tiempo de transición para la puesta en marcha y la parada es considerable. Dichas instalaciones deben funcionar por lo tanto de forma permanente y una parada para el mantenimiento es catastrófica e inconveniente. Por otra parte, las 25 instalaciones clásicas de formado de las vitrocerámicas por laminación entre rodillos no permiten realizar láminas muy largas. La longitud está limitada a menos de 700 mm. Sin embargo, en la actualidad se necesitan placas de mayor longitud. Igualmente, este procedimiento de laminado no permite la realización de láminas muy finas con un espesor inferior a 3 mm.

30 Efectivamente, se ha podido constatar que la flotación de una vitrocerámica no se podía realizar como se hace habitualmente para un vidrio clásico del tipo silicosodocálcico, vertiendo el vidrio aproximadamente a 1.050°C. En efecto, no deja de producirse una desvitrificación principalmente en la zona en la que vierte el vidrio sobre el baño metálico de flotación. Hay que recordar que en la fabricación de una cinta de vidrio flotado con vistas a la realización de láminas de vidrio plano, se vierte el vidrio fundido sobre un baño de metal fundido, generalmente de estaño o de una aleación con predominancia del estaño, en el que se forma dicha cinta continua que se enfriá progresivamente y 35 se extrae por medio de rodillos extractores que la dirigen a un horno de recocido denominado de aplanado. La zona que recubre la cinta de vidrio cuando esta pasa sobre el baño de metal fundido está abarrotada de sistemas de calefacción y de sistemas de refrigeración que están previstos para acondicionar la temperatura y más precisamente la viscosidad del vidrio para permitir su estirado hasta el espesor deseado y después su endurecimiento.

40 Para paliar este problema de desvitrificación inesperada de un vidrio precursor de vitrocerámica en el transcurso de la flotación, el documento WO2005/07318 propone suprimir los puntos fijos de vidrio flotado, principalmente vertiendo en ellos metal fundido, lo que necesita de la instalación de canalizaciones especiales para el metal fundido.

45 El documento DE-B-102005033908 describe un procedimiento de fabricación de una cinta de vidrio precursor de vitrocerámica por flotación. El enfriamiento del vidrio se produce según una fórmula calculada a partir de la temperatura de velocidad de desvitrificación máxima y la temperatura a la que ésta se hace casi nula. En el ejemplo de realización concreto, el vidrio se vierte por debajo de la temperatura de desvitrificación y la velocidad en cuestión es 48°C/minuto.

50 El documento US3684475 describe el paso de una banda de vidrio laminado sobre un baño de metal. Por lo tanto, aquí no hay vertido del vidrio fundido. Dicha laminación a estas temperaturas muy elevadas no permite la obtención de láminas de vidrio largas y/o espesas.

55 El documento US2002/0023463 describe una composición particular de vitrocerámica susceptible de ser flotable sin cristalización superficial. Este documento describe principalmente que un empobrecimiento en ZnO en la superficie genera una desvitrificación. El vidrio permanece mucho tiempo en flotación (30 a 40 minutos) de forma que la velocidad de enfriamiento del vidrio es inferior a 18°C/min.

Como otros documentos, se pueden citar US3539320, US4115091, US3718450 y la solicitud de patente francesa N° 0554052.

Ahora se ha descubierto que se puede usar una instalación clásica de flotación del vidrio para flotar un vidrio precursor de vitrocerámica, incluso si la composición es clásica. Según la invención, se deben respetar dos

condiciones:

a) el vidrio se vierte a una temperatura superior a su temperatura de inicio de la desvitrificación, y

5 b) la velocidad de enfriamiento del vidrio es de al menos 18°C/minuto e inferior a 48°C/minuto entre, por una parte, el momento t1 en el que el vidrio está a la temperatura de velocidad de desvitrificación máxima y, por otra parte, el momento t2 (viniendo t2 después del momento t1, es decir que t2 es subsiguiente a t1) en el que el vidrio está a la temperatura a la que la velocidad de crecimiento de los cristales de desvitrificación se hace inferior a 1 micrómetro por minuto.

10 Las condiciones a) y b) anteriores se refieren a parámetros de desvitrificación (temperatura y velocidad de crecimiento de los cristales), mientras que precisamente no se ha producido ninguna desvitrificación gracias al procedimiento según la invención. Por esto se puede también hablar de temperaturas teóricas. De hecho, conviene determinar previamente estos parámetros antes de hacer funcionar el procedimiento según la invención, procediendo a ensayos de desvitrificación en muestras de la composición deseada. En efecto, estos parámetros pueden variar según la composición del vidrio. Para determinarlos, se colocan muestras de vidrio en crisoles que se calientan a una temperatura suficientemente elevada para que no se pueda producir ninguna desvitrificación (en general, 1.500°C e incluso 140°C son suficientes), se deja enfriar hasta una temperatura T a la que se observa una meseta de una duración t, y se enfriá rápidamente. Variando T y t se pueden determinar la temperatura de inicio de la desvitrificación y la velocidad de desvitrificación. Igualmente se puede usar la DSC para conocer las temperaturas y velocidades máximas de desvitrificación. Los tamaños de los cristales en las muestras se determinan por observación visual en el microscópico binocular. El momento t2 es posterior al momento t1.

15 Para cumplir la condición a) generalmente es suficiente poner el vidrio al menos a 1.380°C y preferentemente al menos a 1.400°C e incluso al menos a 1.450°C, para verterle sobre el metal fundido al principio del recinto de flotación. El vidrio vertido viene generalmente directamente del horno de fusión sin solidificación entre el horno y el recinto de flotación.

20 25 La velocidad de enfriamiento del vidrio es de al menos 18°C/minuto entre el momento t1 y el momento t2. Esta velocidad entre t1 y t2 es inferior a 48°C/minuto y puede ser incluso inferior a 40°C/minuto, incluso inferior a 30°C/minuto e incluso inferior a 28°C/minuto.

30 Como para un vidrio silicosodocálcico ordinario, se mantiene en el recinto de flotación una atmósfera gaseosa ligeramente reductora, por ejemplo de una mezcla de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> que contiene de 1 a 12% de hidrógeno (en volúmenes normales o NI). La atmósfera gaseosa se renueva generalmente en el recinto de flotación a la velocidad de 3 a 250 veces por hora.

35 Para la flotación de un vidrio silicosodocálcico ordinario, el baño de metal está a aproximadamente 1.000°C. En el marco de la invención, generalmente es necesario que el metal fundido esté a más de 1.150°C e incluso a más de 1.200°C e incluso a más de 1.250°C, en la superficie en el lugar de la colada. Se han obtenido buenos resultados con una temperatura de 1.250°C, medida a 3 cm bajo la superficie de metal fundido en el lugar en el que es vertido el vidrio, lo que significa que la temperatura es superior en la superficie misma. Fluyendo hacia el final del recinto de flotación, el vidrio tiene tendencia a arrastrar el metal igualmente hacia delante. En el procedimiento de flotación más clásico (técnica anterior), el metal vuelve hacia el principio mediante una corriente más profunda, estando este movimiento generalmente calificado como bucle de circulación. Sin embargo, en el marco de la presente invención, sabiendo que es conveniente respetar una velocidad mínima de enfriamiento del vidrio en el transcurso de su recorrido del recinto, se recomienda que el metal fundido baje igualmente en temperatura desde el principio hacia el final. Es por esto por lo que, en lugar de tener un solo bucle de circulación del metal fundido entre el final y el principio, se puede preferir tener al menos dos bucles de circulación sucesivos en el camino del vidrio, gracias a una barrera sumergida en el metal fundido en una zona intermedia del baño. Esta barrera puede ser principalmente de molibdeno revestido de una capa protectora, por ejemplo de alúmina. Así, se puede tener un bucle de circulación más caliente hacia el principio y un bucle de circulación menos caliente hacia el final. Así se pueden constituir de la misma forma al menos tres bucles de circulación de metal fundido sucesivos. La evolución de la temperatura desde el principio hacia el final está regulada a partir de los elementos de calefacción colocados por encima del vidrio a lo largo de la instalación. Generalmente se busca que en el lugar en el que el vidrio se separa del metal (punto de contacto vidrio/metal fundido posterior), el vidrio tenga una temperatura comprendida entre 730 y 850°C. Preferentemente, el vidrio se vierte al principio a una temperatura tal que el logaritmo decimal de su viscosidad en poises sea de 3,4 a 3,9. Preferentemente, en el lugar en el que el vidrio se separa del metal (punto de contacto vidrio/metal fundido posterior) el vidrio tiene una temperatura tal que el logaritmo decimal de su viscosidad en poises es de 11 a 12.

55 60 En el procedimiento clásico de fabricación de vitrocerámica plana por laminado, el vidrio precursor contiene generalmente arsénico en forma oxidada como agente de afinado. La presencia de arsénico en el vidrio precursor que debe ser transformado según la invención está desaconsejada ya que la atmósfera gaseosa de la instalación de flotación podría cargarse entonces de gas tóxico. Se aconseja por lo tanto usar otro agente de afinado como el SnO<sub>2</sub>. De forma inesperada, se ha observado que el vidrio precursor enriquecido en SnO<sub>2</sub> y transformado en vidrio plano según la invención lleva a una vitrocerámica de dureza mejorada. El vidrio precursor puede así comprender 0

a 0,5% en peso de  $\text{SnO}_2$ . El vidrio precursor contiene preferentemente menos de 100 ppm en peso de  $\text{As}_2\text{O}_3$ . El vidrio precursor puede no comprender antimonio o comprender menos de 100 ppm en peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

El vidrio precursor puede no comprender estaño. Principalmente, se puede tratar de un vidrio cuya composición es la reivindicada en la solicitud de patente francesa Nº 0554052, es decir un vidrio de la siguiente composición:

5       $\text{SiO}_2$ : 52-75% en peso

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 18- 27% en peso

Li<sub>2</sub>O: 2,5-5,5% en peso

K<sub>2</sub>O: 0-3% en peso

Na<sub>2</sub>O: 0-3% en peso

10     ZnO: 0-3,5% en peso

MgO: 0- 3% en peso

CaO: 0-2,5% en peso

BaO: 0-3,5% en peso

SrO: 0-2% en peso

15     TiO<sub>2</sub>: 1,2-5,5% en peso

ZrO<sub>2</sub>: 0-3% en peso

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0-8% en peso

El vidrio precursor puede contener sin embargo estaño en forma oxidada que tiene principalmente el papel de agente de afinado. Generalmente, el contenido de  $\text{SnO}_2$  va entonces de 0,1 a 0,5% en peso. Se ha observado que la

20     cara en contacto con el metal se enriquece en estaño. Durante un ensayo se ha observado principalmente que la concentración de  $\text{SnO}_2$  aumentaba a una profundidad de 150 nm, para pasar de 0,2% en peso a menos de 150 nm de espesor a 10% en peso en la superficie. Despues de la flotación según la invención, el vidrio presenta un gradiente de superficie de  $\text{SnO}_2$  cuyo contenido disminuye en dirección al núcleo del vidrio. Se estima que en un

25     espesor de superficie de 150 nm, la concentración en  $\text{SnO}_2$  pasa localmente por una concentración de al menos 5% en peso, incluso de al menos 8% en peso, y generalmente de como máximo 12% en peso. El aumento de la resistencia mecánica de superficie, medida por indentación sobre la vitrocerámica, que puede tener como origen este enriquecimiento, se ilustra en los ejemplos siguientes.

30     Se han comparado dos vitrocerámicas de la misma composición, una que ha sido realizada según la invención y la otra realizada por el procedimiento clásico de laminado. Estas vitrocerámicas tenían las dos como composición global:

| Ingrediente                                                                                           | % en peso |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Alúmina Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                | 19        |
| Óxido de arsénico As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                      | 0,01      |
| Barita BaO                                                                                            | 0,8       |
| Cal CaO                                                                                               | 0,1       |
| Hierro total expresado como Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(del cual 0,006 de hierro reductor FeO) | 0,033     |
| Potasa K <sub>2</sub> O                                                                               | 0,2       |
| Óxido de Litio Li <sub>2</sub> O                                                                      | 3,5       |
| Magnesia MgO                                                                                          | 1,2       |
| Sosa Na <sub>2</sub> O                                                                                | 0,2       |
| Sílice dosificada SiO <sub>2</sub>                                                                    | 68,65     |

|                                         |      |
|-----------------------------------------|------|
| Óxido de estaño $\text{SnO}_2$          | 0,19 |
| Óxido de titanio $\text{TiO}_2$         | 2,6  |
| Óxido de vanadio $\text{V}_2\text{O}_5$ | 0,06 |
| Óxido de zinc $\text{ZnO}$              | 1,6  |
| Óxido de zirconio $\text{ZrO}_2$        | 1,8  |

5 Se ha constatado a partir de los resultados de la microindentación (punta Vickers aplicada con diferentes cargas) en el marco de la evaluación de la dureza mecánica, que las vitrocerámicas flotadas (después de la ceramización del vidrio flotado y después envejecimiento durante 1.000 horas a 725°C) presentan un debilitamiento mecánico dos veces menor en la cara estaño (cara que ha estado en contacto con el baño de estaño) con respecto a la vitrocerámica laminada de la misma composición química.

10 El vidrio puede comprender  $\text{ZnO}$ , generalmente hasta 3,5% en peso. Se ha observado que el procedimiento según la invención hace disminuir el contenido de  $\text{ZnO}$  en la superficie, del lado en contacto con la atmósfera gaseosa (no en el lado en contacto con el baño metálico). En efecto, por ejemplo, un vidrio que contiene en el núcleo (por ejemplo en medio del espesor del vidrio) una media de 2% en peso de  $\text{ZnO}$  veía su concentración reducida progresivamente a 0% en la superficie, mientras que a más de 10 micrómetros, el contenido de  $\text{ZnO}$  es de 2% en peso. Este empobrecimiento en la superficie no se traduce por la menor desvitrificación, contrariamente a lo descrito en el documento US2002/0023463.

15 20 El vidrio precursor (y la vitrocerámica que deriva de él) puede no contener ningún colorante. En efecto, es necesaria una vitrocerámica transparente principalmente para los insertos de chimenea y las puertas cortafuegos. Sin embargo, para otras numerosas aplicaciones, la vitrocerámica debe ser opaca en el dominio del visible pero lo más transparente posible frente a los infrarrojos. Por ejemplo, para una encimera, la vitrocerámica esconde a la vista los elementos calefactores colocados bajo ella, pero deja pasar el máximo posible de la radiación calefactora para la cocción (no obstante, las resistencias calefactoras se hacen visibles a través de la placa de vitrocerámica cuando están rojas).

Cuando se busca obtener una vitrocerámica de color y/o que presenta una transmisión infrarroja menor, puede añadirse al menos uno de los agentes colorantes siguientes a la composición del vidrio:

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  hasta 1% y más generalmente de 0,2 a 0,9% en peso

$\text{NiO}$  hasta 1% y más generalmente de 0,2 a 0,9% en peso

25  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hasta 1% y más generalmente de 0,2 a 0,9% en peso

$\text{CuI}$  hasta 1% y más generalmente de 0,2 a 0,9% en peso

$\text{CoO}$  hasta 1% y más generalmente de 0,2 a 0,9% en peso

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  hasta 1% y más generalmente de 0,2 a 0,9% en peso

$\text{V}_2\text{O}_5$  hasta 1% y más generalmente de 0,2 a 0,9% en peso

30 35 y no excediendo la suma total de los agentes colorantes el 2%. El  $\text{V}_2\text{O}_5$  es un agente colorante preferido ya que permite dotar a la vitrocerámica final de propiedades específicas que se buscan principalmente para una aplicación como encimera. Además de un aspecto negro en reflexión y un tinte marrón con un matiz rojo en transmisión, apreciados desde un punto de vista estético, el  $\text{V}_2\text{O}_5$  confiere a la vitrocerámica una transmisión pequeña en el visible y una transmisión elevada en el infrarrojo (IR). La transmisión pequeña en el visible hace que el usuario no sea deslumbrado por los elementos calefactores subyacentes y la transmisión infrarroja elevada hace posible la detección visual del elemento calefactor cuando está en funcionamiento y facilita la regulación de las condiciones de cocción.

40 45 Las vitrocerámicas cargadas con un colorante presentan el inconveniente de ver como su color se modifica lentamente con el tiempo, lo que está unido generalmente a una evolución del grado de oxidación del colorante. Este envejecimiento no deseado se traduce por una modificación de la coloración en los lugares que han sido más calentados en el curso de la utilización. Así, en el caso de las encimeras, el calentamiento repetido por las resistencias, siempre en los mismos lugares, conlleva la formación de marcas visibles que toman la forma de dichas resistencias. En el caso del colorante  $\text{V}_2\text{O}_5$ , es la lenta evolución hacia el  $\text{V}_3\text{O}_2$  la que conlleva la formación de marcas más oscuras. La resistencia al envejecimiento se puede ensayar por tratamientos térmicos acelerados que hacen intervenir temperaturas más elevadas que las utilizadas en la utilización prevista. Un ensayo habitual consiste en un calentamiento de 1.000 horas a 725°C después del cual se mide la capacidad de la vitrocerámica para

transmitir en el IR.

De forma inesperada se ha constatado que, para una composición idéntica, una placa de vitrocerámica plana preparada según el presente procedimiento envejece mucho menos rápidamente que una vitrocerámica preparada mediante el procedimiento clásico de formado por laminado. Sin que esta explicación pueda limitar la extensión de la 5 presente solicitud, parece que la atmósfera ligeramente reductora utilizada durante la flotación pueda estar en el origen de esta propiedad. En efecto, se ha constatado que las dos caras de la placa presentaban una capa más oscura que el núcleo, siendo la capa que ha estado en contacto con la atmósfera del recinto de flotación claramente 10 más espesa. La invención permite la obtención de una placa de vidrio precursor de vitrocerámica que comprende un elemento colorante multivalente que presenta, uniformemente sobre al menos una cara principal de dicha placa, un estado más reducido en la superficie que en el núcleo, teniendo dicha cara principal un área de al menos 100 cm<sup>2</sup> y pudiendo ser incluso superior a 200 cm<sup>2</sup> e incluso superior a 400 cm<sup>2</sup>. Principalmente, el estado más reducido va 15 desde la superficie hasta una profundidad que va de 100 a 300 µm. La invención permite la obtención de una placa de vitrocerámica que comprende un elemento colorante multivalente que presenta, uniformemente sobre al menos una cara principal de dicha placa, un estado más reducido en la superficie que en el núcleo, teniendo dicha cara principal un área de al menos 100 cm<sup>2</sup> y pudiendo ser incluso superior a 200 cm<sup>2</sup> e incluso superior a 400 cm<sup>2</sup>.

Como ejemplo, en un ensayo con una vitrocerámica cargada con 0,7% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se ha observado una capa más oscura de 120 µm en la cara atmósfera y una capa de 10 µm en la cara estanó. Parece que la formación de esta capa, uniformemente en toda la superficie, ralentiza el envejecimiento a continuación. Los ejemplos en las tablas 20 siguientes ilustran este efecto. Esta tabla compara las transmisiones en el IR (en % según la norma EN410 a 3 mm) medidas en placas de la misma composición (composición ya dada anteriormente) antes y después del ensayo de envejecimiento de 1.000 horas a 725°C.

|                                            | Antes del envejecimiento | Después del envejecimiento | % de disminución |
|--------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------|
| Vitrocerámica laminada                     | 73                       | 66                         | 9,6%             |
| Vitrocerámica flotada (según la invención) | 72,3                     | 71,5                       | 1,1%             |

En el ejemplo según la invención, la velocidad de enfriamiento entre los momentos t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub> era de 25°C/minuto.

El flotamiento del vidrio según la invención conduce a un vidrio que no es aún una vitrocerámica, pero que conviene 25 transformar en una etapa suplementaria bien conocida por el experto. En efecto, la estructura particular de vitrocerámica está realizada mediante un tratamiento térmico específico (denominado ceramización) posterior al formado en lámina/placa e incluso generalmente posterior al corte longitudinal y transversal de la cinta flotada.

Como ejemplo, para una vitrocerámica a base de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O, generalmente se puede realizar el tratamiento de ceramización de la forma siguiente:

- 30 a) elevación de la temperatura a la velocidad de 30 a 80°C/minuto hasta el dominio de nucleación, generalmente situado próximo al dominio de transformación del vidrio;
- b) recorrido del intervalo de nucleación (670-800°C) en 15 a 25 minutos;
- 35 c) elevación de la temperatura a la velocidad de 15 a 30°C/minuto hasta la temperatura de la etapa de ceramización, generalmente comprendida entre 900 y 1.100°C;
- d) mantenimiento de la temperatura de la etapa de ceramización durante una duración de 10 a 25 minutos;
- 40 e) enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

Al final del ciclo de ceramización, la placa de vidrio contiene la fase cristalina característica de la estructura vitrocerámica.

Después del corte de la cinta (ceramizada o no), las placas obtenidas presentan dos superficies principales (y una franja de 4 pequeñas superficies) cuyo área es superior a 100 cm<sup>2</sup> y generalmente superior a 1.000 cm<sup>2</sup>.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento de fabricación de una cinta plana de vidrio precursor de vitrocerámica que comprende la flotación en continuo del vidrio fundido sobre un baño de metal fundido en un recinto de flotación, vertiéndose dicho vidrio en estado fundido, a una temperatura superior a su temperatura de inicio de desvitrificación, sobre el metal fundido al principio del recinto, formado dicho vidrio progresivamente una cinta que pasa sobre dicho baño de metal, siendo la velocidad de enfriamiento del vidrio de al menos 18°C/minuto e inferior a 48°C/minuto entre, por una parte, el momento t1 en el que el vidrio está a la temperatura teórica de velocidad máxima de desvitrificación y, por otra parte, el momento t2 subsiguiente en el que el vidrio está a la temperatura teórica a la que la velocidad de crecimiento de cristales de desvitrificación se hace inferior a 1 micrómetro por minuto.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que la velocidad de enfriamiento del vidrio es inferior a 40°C/minuto entre t1 y t2.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la velocidad de enfriamiento del vidrio es inferior a 30°C/minuto entre t1 y t2.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado porque la velocidad de enfriamiento del vidrio es inferior a 28°C/minuto entre t1 y t2.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el vidrio se lleva al menos a 1.380°C para ser vertido sobre el metal fundido.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el vidrio se lleva al menos a 1.400°C para ser vertido sobre el metal fundido.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el recinto de flotación se mantiene una atmósfera gaseosa que comprende una mezcla de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> que contiene de 1 a 12% de hidrógeno en volúmenes normales.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño de metal está a más de 1.150°C incluso más de 1.250°C en la superficie en el lugar de la colada del vidrio.
- 25 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el lugar en el que el vidrio se separa del metal, el vidrio tiene una temperatura comprendida entre 730 y 850°C.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el vidrio se vierte a una temperatura tal que el logaritmo decimal de su viscosidad en poises va de 3,4 a 3,9.
- 30 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el lugar en el que el vidrio se separa del metal, el vidrio tiene una temperatura tal que el logaritmo decimal de su viscosidad en poises va de 11 a 12.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de SnO<sub>2</sub> del vidrio va de 0,1 a 0,5% en peso.