

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 613**

51 Int. Cl.:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2019 PCT/EP2019/080433**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2020 WO20094734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2019 E 19797745 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2023 EP 3877343**

54 Título: **Vitrocerámica transparente de cuarzo beta con bajo contenido en litio**

30 Prioridad:

09.11.2018 FR 1860378

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

23.11.2023

73 Titular/es:

EUROKERA (100.0%)

B.P. 1

77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es:

FEVRE, TIPHAINE;

COMTE, MARIE y

LEHUEDE, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

ANGOLOTI BENAVIDES, Joaquín

ES 2 954 613 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

Vitrocerámica transparente de cuarzo beta con bajo contenido en litio

5 El contexto de la presente solicitud es el de vitrocerámicas transparentes de baja expansión de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal. La presente solicitud se refiere más particularmente a:

- 10 · vitrocerámicas transparentes de tipo aluminosilicato de litio (LAS), que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal y que tienen un bajo contenido de litio; siendo dichas vitrocerámicas materiales totalmente adecuados para fabricar placas de cocción asociadas al calentamiento por inducción;
- artículos constituidos, al menos en parte, por estas vitrocerámicas;
- vidrios de aluminosilicato de litio, precursores de estas vitrocerámicas; y
- 15 · un procedimiento de preparación de estos artículos.

Las vitrocerámicas transparentes, de tipo aluminosilicato de litio (LAS), que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal, existen desde hace más de 20 años. Se describen en numerosos documentos de patente y, en particular, en la patente US 5 070 045 y la solicitud de patente WO 2012/156444. Se usan más particularmente como material para la constitución de placas de cocción, utensilios de cocina, fondos de hornos 20 microondas, ventanas de chimeneas, insertos de chimeneas, ventanas de estufas, puertas de hornos (en particular para hornos pirolíticos y catalíticos) y ventanas cortafuegos.

Para obtener dichas vitrocerámicas (más precisamente para eliminar las inclusiones de gas en la masa fundida del vidrio precursor), se han estado usando desde hace mucho tiempo agentes de afinado convencionales, As_2O_3 y/o Sb_2O_3 . En vista de la toxicidad de estos dos compuestos y de las regulaciones cada vez más estrictas en vigor, se desea no usar más estos agentes de afinado (tóxicos) en la fabricación del vidrio precursor. Por consideraciones medioambientales, tampoco se desea usar halógenos, tales como F y Br, que pueden sustituir a dichos agentes de afinado convencionales As_2O_3 y Sb_2O_3 , al menos en parte. Se ha propuesto el SnO_2 como agente de afinado sustituto (véanse en particular las enseñanzas de los documentos de patente US 6 846 760, US 8 053 381, WO 2012/156444, 25 US 9 051 209 y US 9 051 210). Este se está usando cada vez más. Sin embargo, a una temperatura de afinado similar, se ha descubierto que es menos eficaz que As_2O_3 . De manera general, y por tanto de la manera más particular en el contexto del uso de SnO_2 como agente de afinado, es ventajoso tener vidrios (precursores) con viscosidades bajas a alta temperatura para facilitar el afinado.

35 La solicitud de patente US 2013/164509 A1 describe una vitrocerámica transparente de tipo aluminosilicato de litio que contiene una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal.

Dependiendo de los elementos calentadores asociados a dichas placas de cocción (elementos calentadores radiantes o elementos calentadores por inducción), los requisitos relativos a los valores del coeficiente (lineal) de expansión 40 térmica (CTE) del material que constituye dichas placas de cocción son más o menos estrictos:

- 45 · las placas usadas con calentamiento radiante pueden alcanzar temperaturas de hasta 725 °C y, para poder resistir los choques térmicos y los gradientes de temperatura que se producen en su interior, su CTE es bajo, estando generalmente en el intervalo $\pm 10 \times 10^{-7}$ por kelvin (K^{-1}), preferentemente en el intervalo $\pm 3 \times 10^{-7} K^{-1}$ de 25 °C a 700 °C; y
- las placas usadas con calentamiento por inducción (convencional) están sometidas a temperaturas más bajas (temperaturas que alcanzan los 450 °C sólo excepcionalmente y generalmente no superan los 400 °C). Los choques térmicos a los que están sometidos son, por tanto, menos violentos; el CTE de dichas placas de cocción puede ser mayor.

50 También existen placas asociadas al calentamiento por inducción que usan una nueva generación de calentadores de inducción, con sensores de temperatura infrarrojos (tales como pirómetros o termopilas) destinados a controlar la temperatura de los utensilios de cocina. Por medio de dichos sensores se controla mejor la temperatura de la placa y no supera los 300 °C. En dichas condiciones, pueden ser perfectamente adecuados valores de CTE incluso mayores. Sin embargo, hay que tener en cuenta que dichas placas de cocción ocupan un segmento de mercado (estrecho) de alta gama. 55

Las placas propuestas en la presente solicitud son adecuadas para su uso con calentamiento por inducción convencional; soportan temperaturas de 400 °C y excepcionalmente choques térmicos a 450 °C. 60

Por razones de apariencia, también es deseable que las placas, incluso cuando sean transparentes, enmascaren los elementos que se colocan debajo de ellas, tales como bobinas de inducción, cableado eléctrico y circuitos para controlar y supervisar el aparato de cocción. Se puede depositar un opacificante en la cara inferior de dicha placa o el material del que está constituida puede estar fuertemente coloreado. Si este es el caso, es necesario, no obstante, 65 conservar un nivel mínimo de transmisión para que las indicaciones puedan verse, gracias a la luz emitida por diodos emisores de luz (LED) colocados debajo de la placa.

El litio es uno de los componentes principales de estas vitrocerámicas (del tipo aluminosilicato de litio (LAS), que son transparentes y contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal). Actualmente, el litio está presente en la composición de dichas vitrocerámicas, generalmente en contenidos comprendidos en el intervalo del 2,5 % al 4,5 % (véanse, por ejemplo, las enseñanzas de las patentes US 9 051 209 y US 9 051 210), más generalmente en contenidos del 3,6 % al 4,0 %, en peso (expresado en términos de Li_2O). Se usa esencialmente como componente de la solución sólida de cuarzo β . Permite obtener en la vitrocerámica valores de CTE que son bajos o incluso nulos. Constituye un agente de fusión particularmente eficaz para el vidrio precursor (observándose su impacto especialmente sobre la viscosidad a alta temperatura). En la actualidad, el suministro de litio es menos fiable de lo que solía ser. En cualquier caso, este elemento se está volviendo cada vez más caro. La razón de esta reciente presión sobre la disponibilidad y el precio del litio radica en la creciente demanda de litio para la producción de baterías de litio.

La técnica anterior ya describe vidrios precursores para vitrocerámicas (del tipo aluminosilicato de litio (LAS), que son transparentes y contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal), junto con las vitrocerámicas asociadas, que presentan composiciones que tienen un mayor o menor contenido de litio. Por tanto:

- la patente US 9 446 982 describe vitrocerámicas transparentes coloreadas de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal y que contienen contenidos de litio (expresados en términos de Li_2O) que están en el intervalo del 2 % hasta menos del 3 % en peso (al menos el 2 % en peso, con referencia al control de la cristalización), y contenidos de magnesio (expresados en términos de MgO) que están en el intervalo del 1,56 % al 3 % en peso, con referencia al valor de CTE buscado. Para las vitrocerámicas que se describen, se pretenden valores de CTE en el intervalo de $10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ a $25 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, entre temperatura ambiente y 700 °C, con referencia al problema técnico de la compatibilidad de dichas vitrocerámicas con su decoración;

- la solicitud de patente US 2015/0197444 describe vitrocerámicas transparentes del tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal y que presentan una curva de transmisión controlada. Las composiciones descritas están libres de As_2O_3 y Sb_2O_3 y contienen óxido de estaño (SnO_2) como agente de afinado. Generalmente contienen del 2,5 % al 4,5 % en peso de Li_2O . Las composiciones de ejemplo contienen altos contenidos de Li_2O , que están en el intervalo del 3,55 % al 3,80 % en peso;

- la patente US 9 018 113 describe vitrocerámicas transparentes coloreadas que presentan curvas de transmisión que están optimizadas en los intervalos visible e infrarrojo y que son adecuadas para su uso como placas de cocción asociadas al calentamiento por inducción. Su composición contiene del 1,5 % en peso al 4,2 % en peso de Li_2O ; específicamente, todas las composiciones de ejemplo contienen contenidos de Li_2O superiores al 2,9 % en peso; y

- la solicitud de patente DE 10 2018 110 855 describe vitrocerámicas transparentes con un CTE de $\pm 10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (de 20 °C a 700 °C), de una composición que contiene del 3,0 % en peso al 3,6 % en peso de Li_2O (preferentemente en el intervalo del 3,2 % en peso al 3,6 % en peso de Li_2O) y V_2O_5 o MoO_3 como agentes colorantes.

En dicho contexto, los inventores han encontrado apropiado buscar composiciones vitrocerámicas de bajo contenido en litio (contenido máximo del 2,9 % en peso de Li_2O); las vitrocerámicas en cuestión, transparentes, de tipo aluminosilicato de litio (LAS) y que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal, siendo totalmente adecuadas como material para la realización de placas de cocción utilizables con calentamiento por inducción (calentamiento por inducción convencional; dichas placas de cocción siendo sometido a temperaturas que sólo excepcionalmente alcanzan los 450 °C y generalmente no superan los 400 °C). También era lo más deseable:

- que los vidrios precursores de dichas vitrocerámicas presenten propiedades similares a las de los vidrios precursores de las vitrocerámicas actualmente fabricadas, de modo que el proceso industrial pueda transponerse fácilmente; y

- que dichos vidrios precursores puedan colorearse y, de la manera más particular, desarrollar un color negro durante el proceso de ceramización, sin que aparezca un nivel de turbidez que impida una buena visibilidad de la luz roja emitida por los diodos emisores de luz (LED) dispuestos debajo de placas de cocción.

Las especificaciones de las vitrocerámicas en cuestión se detallan a continuación:

- · presentar un CTE que está en el intervalo $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ entre 25 y 450 °C ($-14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-450 \text{ °C})} \leq +14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$), ventajosamente que está en el intervalo $\pm 10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ($-10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-450 \text{ °C})} \leq +10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$), $\text{CTE}_{(25-450 \text{ °C})}$ que por tanto es aceptable para su uso con calentamiento por inducción convencional (puede entenderse que dicho $\text{CTE}_{(25-450 \text{ °C})}$ es menor o igual a $14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, ventajosamente menor o igual a $10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$) y también, oportunamente, un CTE que está en el intervalo $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ entre 25 y 700 °C ($-14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-700 \text{ °C})} \leq +14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$),
- · por tanto, ser transparentes (aunque normalmente estén intensamente coloreadas): en el espesor de utilización previsto (las placas de cocción típicamente un espesor de 1 milímetro (mm) a 8 mm, más generalmente que está en el intervalo de 2 mm a 5 mm y a menudo que tienen un espesor de 4 mm), dichas vitrocerámicas necesitan presentar una transmisión integrada, TL o Y (%) mayor o igual al 1 % y un porcentaje de difusión (difusión o

ES 2 954 613 T3

- turbidez (%)) menor al 2 %. A modo de ejemplo, estas mediciones pueden realizarse usando un espectrómetro que tenga una esfera integradora. Sobre la base de estas mediciones se calcula la transmisión integrada (TL o Y (%)) en el intervalo visible (de 380 nanómetros (nm) a 780 nm) y el porcentaje de difusión (difusión o turbidez (%)) usando la norma ASTM D 1003-13 (bajo iluminante D65 con observador de 2°); y
- 5 - tener un vidrio precursor que posea propiedades ventajosas, de hecho las mismas propiedades ventajosas que las de los vidrios que contienen un mayor contenido de Li₂O (precursores vitrocerámicos de la técnica anterior); es decir.:
- 10 + dicho vidrio precursor debe presentar una temperatura del liquidus baja (< 1400 °C) y una viscosidad alta en el liquidus (> 400 pascal segundos (Pa.s), preferentemente > 700 Pa.s), facilitando así la formación; y/o, ventajosamente y
- + dicho vidrio precursor debe poseer una baja viscosidad a alta temperatura ($T_{30Pa.s} \leq 1640$ °C, ventajosamente ≤ 1630 °C), facilitando así el afinado.
- 15 También es muy apropiado que dicho vidrio precursor sea capaz de transformarse en vitrocerámica en un período de tiempo corto (<3 horas (h)), preferentemente en un período de tiempo muy corto (<1 h), y/ o, ventajosamente y, que dicho vidrio precursor presente una resistividad eléctrica a una viscosidad de 30 Pa.s inferior a 50 ohm-centímetros ($\Omega.cm$) (y preferentemente inferior a 20 $\Omega.cm$). El experto en la materia entenderá (a la luz de la composición que se
- 20 expone a continuación para las vitrocerámicas de la presente solicitud) que la obtención de estas dos últimas propiedades, ventajosamente requeridas para el vidrio precursor, no presenta ninguna dificultad particular.

Los inventores han establecido que las vitrocerámicas (de tipo aluminosilicato de litio (LAS), que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal) existen con una composición que contiene un bajo contenido de litio (como máximo el 2,9 % en peso de Li₂O) y que cumplan las especificaciones anteriores. Dichas vitrocerámicas constituyen el primer aspecto de la presente solicitud. De manera característica, estas vitrocerámicas

25 presentan la siguiente composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos:

- del 63 % al 67,5 % de SiO₂;
- del 18 % al 21 % de Al₂O₃;
- 30 · del 2 % al 2,9 % de Li₂O;
- del 0 al 1,5 % de MgO;
- del 1 % al 3,2 % de ZnO;
- del 0 al 4 % de BaO;
- del 0 al 4 % de SrO;
- 35 · del 0 al 2 % de CaO;
- del 2 % al 5 % de TiO₂;
- del 0 al 3 % de ZrO₂;
- del 0 al 1 % de Na₂O;
- del 0 al 1 % de K₂O;
- 40 · del 0 al 5 % de P₂O₅;

con (0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na₂O + 0,32 K₂O) / Li₂O < 0,9;

- opcionalmente hasta un 2 % de al menos un agente de afinado; y
- 45 · opcionalmente hasta un 2 % de al menos un colorante.

Se puede especificar lo siguiente con respecto a cada uno de los componentes involucrados (o potencialmente involucrados) en los contenidos especificados en la composición aquí especificada anteriormente (estando los valores extremos de cada intervalo indicado (tanto intervalos principales como también "subintervalos" preferidos y ventajosos véase anteriormente y a continuación) incluidos en dichos intervalos). Cabe recordar que los porcentajes indicados

50 son porcentajes en peso.

- **SiO₂** (63 %-67,5 %): el contenido de SiO₂ (≥ 63 %) debe ser adecuado para obtener un vidrio precursor (para la vitrocerámica) que sea suficientemente viscoso para garantizar un valor mínimo de la viscosidad en el liquidus. El contenido de SiO₂ está limitado al 67,5 %, ya que cuanto mayor es el contenido de SiO₂, mayor es la viscosidad del vidrio a alta temperatura y, por tanto, el vidrio es más difícil de fundir. El ejemplo comparativo A ilustra esta limitación. De manera preferida, el contenido de SiO₂ está en el intervalo del 65 % al 67 % (límites incluidos).
- **P₂O₅** (0-5 %): este compuesto está opcionalmente presente. Para que sea eficaz, cuando está presente, generalmente está presente al menos en un 0,5 %. Como sustituto para SiO₂, el P₂O₅ sirve para reducir la temperatura del liquidus, en particular cuando el contenido de ZnO es grande (es decir, >2,5 %). Este punto se ilustra comparando el ejemplo 4 (con el 2,11 % de P₂O₅) y el ejemplo 11 (sin P₂O₅ (0,05 %)). De manera ventajosa, para obtener un efecto significativo sobre la temperatura del liquidus, el P₂O₅ presente está presente en un contenido que está en el intervalo del 1 % a 5 % (límites incluidos). De manera muy ventajosa, el P₂O₅ presente está presente en un contenido comprendido entre el 1 % y el 3 % (límites incluidos). Por cierto, se puede observar
- 65 que, en ausencia de P₂O₅ añadido, una parte puede encontrarse en la composición del vidrio (como impureza en al menos una de las materias primas usadas o en la chatarra de vidrio y/o vitrocerámica usada) en forma de

trazas, generalmente con un contenido máximo de 1000 partes por millón (ppm) (0,1 %).

· **Al₂O₃** (18 %-21 %): la presencia de ZnO en las cantidades especificadas (bastante importantes) hace que controlar el contenido de Al₂O₃ sea crítico para limitar los fenómenos de desvitrificación. Cantidades excesivas de Al₂O₃ (>21 %) hacen que sea más probable que la composición se desvitrifique (en cristales de mullita u otros cristales), lo cual no es deseable. Por el contrario, cantidades demasiado pequeñas de Al₂O₃ (<18 %) son desfavorables para la nucleación y la formación de pequeños cristales de cuarzo β. Es ventajoso un contenido de Al₂O₃ en el intervalo del 18 % al 20 % (límites incluidos).

· **Li₂O** (2 %-2,9 %): los inventores han demostrado que es posible obtener vitrocerámicas que cumplan los requisitos de las especificaciones anteriores limitando al mismo tiempo el contenido de Li₂O al 2,9 % (y limitando así sustancialmente dicho contenido). Ventajosamente, dicho contenido no supera el 2,85 %, de manera muy ventajosa dicho contenido no supera el 2,80 %. Sin embargo, es necesario un contenido mínimo del 2 % para poder conservar unas características de desvitrificación y CTE satisfactorias. Por eso es necesario satisfacer la condición: $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$. Esta condición se ilustra en el ejemplo comparativo E. El contenido mínimo es ventajosamente del 2,2 %. Por tanto, se prefiere un contenido de Li₂O en el intervalo del 2,2 % al 2,85 % (límites incluidos); Lo más particularmente preferido es un contenido de Li₂O en el intervalo de 2,2 % a 2,80 % (límites incluidos).

· **MgO** (0-1,5 %) y **ZnO** (1 %-3,2 %): los inventores han obtenido los resultados buscados usando, en las cantidades especificadas, ZnO y también opcionalmente MgO, como sustituto o sustitutos parciales para Li₂O (presente en el intervalo del 2 % al 2,9 %).

· **MgO** (0-1,5 %): este compuesto está presente opcionalmente. Para que sea eficaz, cuando está presente, generalmente está presente al menos en un 0,1 %. Este compuesto disminuye la viscosidad a alta temperatura del vidrio precursor. Forma parte de la solución sólida de cuarzo β. Tiene menos impacto sobre la desvitrificación que el ZnO (véase más adelante) pero aumenta considerablemente el CTE de la vitrocerámica (como se muestra en el ejemplo comparativo C). Es por ello que su contenido, cuando esté presente, se limita al 1,5 %. Cuando está presente, está ventajosamente presente en el intervalo del 0,1 % al 1,4 %, en particular en el intervalo del 0,1 % al 1,37 %, más particularmente en el intervalo del 0,1 % al 1,35 %, aún más particularmente en el intervalo del 0,1 % al 1,3 %. En cualquier caso se debe cumplir la siguiente condición: $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$.

· **ZnO** (1 %-3,2 %): este compuesto también sirve para disminuir la viscosidad a alta temperatura del vidrio precursor y también forma parte de la solución sólida de cuarzo β. Comparado con el Li₂O, aumenta el CTE de la vitrocerámica, pero lo hace de forma moderada, lo que permite obtener vitrocerámicas que tienen CTE inferiores a $14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 25 y 450 °C. Cuando está presente en una cantidad demasiado grande, conduce a una desvitrificación inaceptable (como se ilustra en el ejemplo comparativo D). Ventajosamente, está presente en el intervalo del 1 % al 3 %. En ausencia de P₂O₅, su contenido está preferentemente en el intervalo del 1 % al 2,5 % (véase anteriormente).

· **TiO₂** (2 %-5 %) y **ZrO₂** (0-3 %): ventajosamente, ZrO₂ está presente (pero no necesariamente). En cuanto a la eficacia, generalmente debería estar presente al menos en un 0,1 %. Estos compuestos, TiO₂ y ZrO₂, permiten que el vidrio precursor se nucleee y que se forme una vitrocerámica transparente. La presencia combinada de estos dos compuestos permite que se optimice la nucleación. Un contenido demasiado grande de TiO₂ dificulta la obtención de una vitrocerámica que sea transparente. El TiO₂ está presente ventajosamente en un contenido que está en el intervalo del 2 % al 4 % (límites incluidos), y muy ventajosamente está presente en un contenido que está en el intervalo del 2 % al 3 % (límites incluidos). Un contenido demasiado elevado de ZrO₂ conduce a una desvitrificación inaceptable. Ventajosamente, el ZrO₂ está presente en un contenido que está en el intervalo del 0 al 1,5 % (límites incluidos), muy ventajosamente está presente en un contenido que está en el intervalo del 1 % al 1,5 % (límites incluidos).

· **BaO** (0-4 %), **SrO** (0-4 %), **CaO** (0-2 %), **Na₂O** (0-1 %) y **K₂O** (0-1 %): estos compuestos están opcionalmente presentes. Para que sean eficaces, cada uno de ellos, cuando está presente, generalmente lo está en al menos 1000 ppm (0,1 %). Estos compuestos permanecen en la fase vítrea de la vitrocerámica. Reducen la viscosidad a alta temperatura del vidrio precursor, facilitan la disolución del ZrO₂ (cuando está presente) y limitan la desvitrificación a mullita, pero aumentan el CTE de las vitrocerámicas. Es por eso que se debe cumplir la siguiente condición:

$$(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9.$$

Se puede observar que SrO generalmente no está presente en forma de materia prima añadida. En dicho contexto (no hay SrO presente como materia prima añadida), si SrO está presente, está presente solo como trazas inevitables (<100 ppm), traídas como impureza con al menos una de las materias primas usadas o dentro del chatarra de vidrio y/o vitrocerámica usada.

· **Agente(s) de afinado**: la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud incluye ventajosamente al menos un agente de afinado tal como As₂O₃, Sb₂O₃, SnO₂, CeO₂, un cloruro, un fluoruro o una mezcla de los mismos. Dicho al menos un agente de afinado está presente en una cantidad eficaz (para realizar afinado químico), que convencionalmente no excede el 2 % en peso. Por tanto, está presente generalmente en el intervalo del 0,05 % al 2 % en peso.

De manera preferida, por razones medioambientales, el afinado se realiza usando SnO₂, generalmente con del 0,05 % al 0,6 % en peso de SnO₂, y más particularmente con del 0,15 % al 0,4 % en peso de SnO₂. En dichas circunstancias, las composiciones de las vitrocerámicas de la presente solicitud no contienen ni As₂O₃ ni Sb₂O₃, o

contienen sólo trazas inevitables de al menos uno de estos compuestos tóxicos ($\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 < 1000$ ppm).

Si hay trazas de al menos uno de estos compuestos, están presentes como contaminación; a modo de ejemplo, esto puede deberse a la presencia de materiales reciclados del tipo chatarra (derivados de vidrios o vitrocerámicas viejos refinados con estos compuestos) en la carga de materias primas vitrificables. En dichas circunstancias, no se excluye la presencia de al menos otro agente de afinado, tal como CeO_2 , un cloruro y/o un fluoruro, pero preferentemente se usa SnO_2 como único agente de afinado.

Debe observarse que no debe excluirse completamente la ausencia de una cantidad eficaz de agente(s) de afinado químico(s), o incluso la ausencia de cualquier agente de afinado químico; a continuación el afinado se puede realizar térmicamente. Sin embargo, esta variante no excluida no es preferida en modo alguno.

· **Agente(s) colorante(s):** la composición de las vitrocerámicas incluye ventajosamente al menos un agente colorante. En el contexto de las placas de cocción, es apropiado enmascarar los elementos que están dispuestos debajo de dicha placa de cocción. Dicho al menos un agente colorante está presente en una cantidad eficaz (generalmente al menos el 0,01 % en peso); convencionalmente está presente como máximo al 2 % en peso, incluso como máximo al 1 % en peso. Dicho al menos un agente colorante se selecciona convencionalmente entre óxidos de elementos de transición (V_2O_5 , CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 (véase más adelante), NiO , ...) y de tierras raras (Nd_2O_3 , Er_2O_3 ,...). De manera preferida se usa óxido de vanadio V_2O_5 , ya que dicho óxido de vanadio conduce a una baja absorción (en particular en el intervalo infrarrojo) del vidrio precursor, lo que es ventajoso para la fusión. La absorción que posibilita se genera durante el tratamiento de ceramización (durante el cual se reduce parcialmente). Es particularmente ventajoso combinar V_2O_5 con otros agentes colorantes tales como Cr_2O_3 , CoO o Fe_2O_3 (véase más adelante), ya que esto permite que se module la transmisión. Con referencia a los requisitos establecidos a continuación (formulados para el espesor de utilización, típicamente en el intervalo de 1 mm a 8 mm, más generalmente en el intervalo de 2 mm a 5 mm y, a menudo, 4 mm):

- tener una transmisión integrada (TL) inferior al 10 %, ventajosamente inferior al 4 %, muy ventajosamente inferior al 2,1 %;
- mientras se mantiene la transmisión:
 - + a 625 nm ($T_{625\text{nm}}$) superior al 1 %, lo que permite dejar pasar la luz de un LED que emite luz roja y se coloca debajo de la placa de cocción con fines de visualización;
 - + a 950 nm ($T_{950\text{nm}}$) comprendida entre el 50 % y el 75 %, lo que permite usar botones de control electrónicos infrarrojos que emiten y reciben en esta longitud de onda;

se ha descubierto que es ventajosa la siguiente combinación de agentes colorantes (% en peso de la composición total):

V_2O_5 0,025 % - 0,200 %
 Fe_2O_3 0,0095 % - 0,3200 %
 Cr_2O_3 0,01 % - 0,04 %.

Entre los agentes colorantes el Fe_2O_3 ocupa un lugar especial. Tiene un efecto sobre el color y, de hecho, a menudo está presente, en mayor o menor cantidad, como impureza (por ejemplo, procedente de la materia prima). Sin embargo, también se puede añadir para ajustar el color. Su presencia autorizada "en gran cantidad" en la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud permite usar materias primas que son menos puras y, por tanto, con frecuencia menos costosas.

En cuanto a la condición que debe cumplirse: la relación $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$, relativa esencialmente al CET de la vitrocerámica, se entenderá que los compuestos en la suma del numerador se ponderan en función de sus masas molares con respecto al denominador reducido a un mol de Li_2O . En realidad resulta ventajoso que dicha relación $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O}$ sea inferior a 0,7 $((0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,7)$. Para el fin al que puede servir, se recuerda en el presente documento que los contenidos de óxido se dan en porcentajes en peso.

Los ingredientes identificados anteriormente involucrados, o potencialmente involucrados, en la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud (SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , SrO , CaO , Na_2O , K_2O , agente(s) de afinado y agente(s) colorante(s)) pueden efectivamente representar el 100 % en peso de la composición de vitrocerámica de la presente solicitud, pero, *a priori*, no debe excluirse totalmente la presencia de al menos otro compuesto, siempre que sea en cantidad baja (generalmente inferior o igual al 3 % en peso) y no afecte sustancialmente a las propiedades de la vitrocerámica. En particular, los siguientes compuestos pueden estar presentes, con un contenido total inferior o igual al 3 % en peso, estando cada uno de ellos presente con un contenido inferior o igual al 2 % en peso: B_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 y MoO_3 . En cuanto al B_2O_3 , está, por tanto, potencialmente presente (0-2 %). Cuando está presente, para que sea eficaz, más particularmente para mejorar la fusibilidad del vidrio precursor, generalmente está presente al menos en un 0,5 %. Está presente más generalmente en el intervalo del 0,5 % al 1,5 %. Sin embargo, en la práctica el B_2O_3 rara vez está presente como materia prima añadida, ya que generalmente sólo se encuentra en estado de trazas (con un contenido inferior al 0,1 %). En concreto, el B_2O_3 favorece la ceramización en β -espodumena y la aparición de difusión (o turbidez). Por tanto, las composiciones de

vitrocerámicas de la presente solicitud están ventajosamente exentas de B_2O_3 , a excepción de trazas inevitables.

Los ingredientes identificados anteriormente involucrados, o potencialmente involucrados, en la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud (SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , SrO , CaO , Na_2O , K_2O , agente(s) de afinado y agente(s) colorante(s)), representan por tanto al menos el 97 % en peso, o incluso el 98 % en peso, o al menos el 99 % en peso, o incluso el 100 % en peso (véase anteriormente) de la composición de vitrocerámica de la presente solicitud.

Las vitrocerámicas de la presente solicitud contienen, por tanto, SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , ZnO y MgO como componentes esenciales para la solución sólida de cuarzo β (véase más adelante). Esta solución sólida de cuarzo β representa la fase cristalina principal. Esta solución sólida de cuarzo β representa generalmente más del 80 % en peso de la fracción cristalizada total. Generalmente representa más del 90 % en peso de dicha fracción cristalizada total. El tamaño de los cristales es pequeño (típicamente menos de 70 nm), lo que permite que la vitrocerámica sea transparente (transmisión integrada ≥ 1 % y difusión < 2 %).

Las vitrocerámicas de la presente solicitud contienen aproximadamente del 10 % a aproximadamente el 40 % en peso de vidrio residual.

Las vitrocerámicas de la presente solicitud tienen, por tanto, un coeficiente de expansión térmica que está en el intervalo $\pm 14 \times 10^{-7} K^{-1}$, ventajosamente en el intervalo $\pm 10 \times 10^{-7} K^{-1}$, entre 25 y 450 °C; y, también ventajosamente, un coeficiente de expansión térmica comprendido en el intervalo $\pm 14 \times 10^{-7} K^{-1}$ entre 25 y 700 °C (véase anteriormente).

En un segundo aspecto, la presente solicitud proporciona artículos que están constituidos al menos en parte por una vitrocerámica de la presente solicitud como se ha descrito anteriormente. Dichos artículos están opcionalmente constituidos íntegramente por una vitrocerámica de la presente solicitud. Dichos artículos consisten ventajosamente en placas de cocción, que *a priori* están coloreadas en masa (véase anteriormente). Sin embargo, ésta no es la única aplicación para la que se pueden usar. En particular, pueden constituir el material que constituye utensilios de cocina, bases de hornos microondas y puertas de hornos, ya estén coloreados o no. Naturalmente se entenderá que las vitrocerámicas de la presente solicitud se usan lógicamente en contextos compatibles con sus CTE. Por tanto, las placas de cocción de acuerdo con la invención están (adaptadas y) fuertemente recomendadas para su uso con elementos de calentamiento por inducción convencionales.

En un tercer aspecto, la presente solicitud proporciona vidrios de aluminosilicato que son precursores de las vitrocerámicas de la presente solicitud, como se ha descrito anteriormente. De manera característica, dichos vasos presentan una composición que permite obtener dichas vitrocerámicas. Dichos vidrios presentan generalmente una composición correspondiente a la de dichas vitrocerámicas, pero la correspondencia no es necesariamente completa en la medida en que el experto en la materia comprende fácilmente que los tratamientos térmicos aplicados a dichos vidrios para la obtención de vitrocerámicas probablemente tengan algún efecto sobre la composición del material. Los vidrios de la presente solicitud se obtienen de manera clásica fundiendo una carga vitrificable de materias primas (estando presentes las materias primas que los componen en las proporciones adecuadas). Sin embargo, se puede entender (y no sorprenderá al experto en la materia) que la carga en cuestión pueda contener chatarra de vidrio y/o vitrocerámica. Dichos vidrios son particularmente ventajosos porque:

- presentan propiedades de desvitrificación ventajosas, en particular compatibles con el uso de procedimientos de conformación que implican laminación, flotación y prensado. Dichos vidrios presentan una temperatura del liquidus baja (< 1400 °C) y una alta viscosidad en el liquidus (> 400 Pa.s, preferentemente > 700 Pa.s); y/o, y ventajosamente y
- presentan una baja viscosidad a alta temperatura ($T_{30Pa.s} \leq 1640$ °C, ventajosamente ≤ 1630 °C).

También debe observarse que es posible obtener las vitrocerámicas de la presente solicitud (a partir de dichos vidrios precursores) utilizando ciclos térmicos de ceramización (cristalización) de corta duración (< 3 h), preferentemente de muy corta duración (< 1 h), y que la resistividad de dichos vidrios precursores es baja (resistividad inferior a 50 Ω .cm, preferentemente inferior a 20 Ω .cm, a una viscosidad de 30 Pa.s).

Se enfatiza particularmente que la temperatura del liquidus es baja, que la viscosidad en el liquidus es alta y que la viscosidad a alta temperatura es baja (véase más adelante).

En su último aspecto, la presente solicitud proporciona un procedimiento de preparación de un artículo constituido al menos en parte por una vitrocerámica de la presente solicitud, como se ha descrito anteriormente.

Dicho procedimiento es un procedimiento por analogía.

De manera convencional, dicho procedimiento comprende el tratamiento térmico de una carga de materias primas vitrificables (entendiéndose que dicha carga vitrificable puede contener chatarra de vidrio y/o vitrocerámica (véase anteriormente)) en condiciones que aseguren la fusión y el afinado sucesivamente, seguido de conformación del vidrio

precursor fundido afinado (realizándose dicha conformación posiblemente por laminación, prensado o flotación), seguido de tratamiento térmico de ceramización (o cristalización) del vidrio precursor fundido refinado conformado.

- 5 La tabla I a continuación especifica las materias primas habitualmente usadas en las cargas de materias primas vitrificables para tener cada uno de los óxidos deseados presentes en la composición de los vidrios precursores y las correspondientes vitrocerámicas. Esta lista no es de ninguna manera exhaustiva.

Tabla I

Óxido	Materias primas usadas
SiO ₂	Arena de cuarzo o arena de sílice, espodumena, petalita
Al ₂ O ₃	Alúmina hidratada, alúmina calcinada, espodumena, petalita, metafosfato de aluminio
Li ₂ O	Espodumena, petalita, carbonato de litio, feldespatos de litio
P ₂ O ₅	Metafosfato de aluminio, fosfato de sodio, fosfato de bario, fosfato de calcio
CaO	Dolomita, carbonato de calcio, fosfato de calcio
MgO	Dolomita, óxido de magnesio
BaO	Carbonato de bario, nitrato de bario, fosfato de bario
SrO	Carbonato de estroncio
ZnO	Óxido de zinc
TiO ₂	Rutilo, óxido de titanio
ZrO ₂	Silicato de circonio, óxido de circonio
Na ₂ O	Feldespatos, nitrato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de sodio
K ₂ O	Feldespatos, nitrato de potasio, carbonato de potasio
SnO ₂	Óxido de estaño
V ₂ O ₅	Óxido de vanadio
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro
Cr ₂ O ₃	Cromita, óxido de cromo

- 10 Cada una de las materias primas usadas es capaz de traer impurezas que se tienen en cuenta en el cálculo de las cantidades de las diferentes materias primas que constituyen la mezcla vitrificable (carga). Por ejemplo, la espodumena contiene, dependiendo de su fuente, contenidos variables de Li₂O, SiO₂ y Al₂O₃, así como impurezas tales como Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ y P₂O₅. El Li₂O suele traerse con al menos una de las siguientes materias primas: espodumena, petalita, carbonato de litio, feldespatos de litio o una mezcla de los mismos. De manera preferida, el Li₂O sólo es aportado por la espodumena (este es el caso de los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos (véanse las tablas III y IV)).

El afinado se suele llevar a cabo a una temperatura superior a 1600 °C.

- 20 El tratamiento térmico de ceramización generalmente comprende dos etapas: una etapa de nucleación y otra etapa de crecimiento de los cristales de la solución sólida de cuarzo β. La nucleación generalmente tiene lugar en el intervalo de temperatura de 650 °C a 830 °C y el crecimiento de cristales en el intervalo de temperatura de 850 °C a 950 °C. Con respecto a la duración de cada una de estas etapas, se puede mencionar, de manera totalmente no limitativa, de aproximadamente 5 minutos (min) a 60 min para la nucleación y de aproximadamente 5 min a 30 min para el crecimiento de cristales. El experto en la materia sabe optimizar, más particularmente con referencia a la transparencia deseada, las temperaturas y las duraciones de estas dos etapas en función de la composición de los vidrios precursores.

- 30 Dicho procedimiento de preparación de un artículo, constituido al menos en parte por una vitrocerámica de la presente solicitud, comprende, por tanto, sucesivamente:

- · fundir una carga de materias primas vitrificables, seguido de afinado del vidrio fundido resultante;
- · enfriar el vidrio fundido refinado resultante y conformarlo simultáneamente a la forma deseada para el artículo previsto; y
- 35 - · aplicar un tratamiento térmico de ceramización a dicho vidrio conformado.

Las dos etapas sucesivas de obtener un vidrio refinado conformado (precursor de la vitrocerámica) y ceramizar dicho vidrio refinado conformado pueden realizarse inmediatamente una tras otra, o pueden estar espaciadas en el tiempo (en un solo sitio o en diferentes sitios).

- 40 De manera característica, la carga de materias primas vitrificables tiene una composición que permite obtener una vitrocerámica de la presente solicitud, presentándose, por tanto, la composición en peso como se ha especificado anteriormente (incluyendo ventajosamente SnO₂ como agente de afinado, (en ausencia de As₂O₃ y Sb₂O₃ (véase anteriormente)), muy ventajosamente SnO₂ como agente de afinado único (generalmente del 0,05 % al 0,6 % en peso de SnO₂, y más particularmente del 0,15 % al 0,4 % en peso de SnO₂)). La ceramización realizada en el vidrio obtenido a partir de dicha carga es totalmente convencional. Se ha mencionado anteriormente que dicha ceramización puede obtenerse en un período de tiempo corto (< 3 h), o incluso en un período de tiempo muy corto (< 1 h).

En el contexto de preparar un artículo, tal como una placa de cocción, cuando el vidrio precursor se ha obtenido mediante laminación o flotación, generalmente se corta antes del tratamiento de ceramización (ciclo de ceramización). Generalmente también está formado y decorado. Fichas etapas de formación y decoración se pueden realizar antes o después del tratamiento térmico de ceramización. La decoración se puede realizar, por ejemplo, mediante serigrafía.

La presente solicitud se ilustra a continuación mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Aunque los ejemplos siguientes describen únicamente experimentos de laboratorio, las características de los vidrios y vítrocerámicas que se dan, muestran que estos materiales se pueden producir a escala industrial.

EJEMPLOS

- Para producir lotes de 1 kilogramo (kg) de vidrio precursor, materias primas, en las proporciones (proporciones expresadas en porcentajes en peso de óxidos) especificadas en la primera parte de las tablas a continuación (tabla III y tabla IV, difundándose dichas tablas III y IV en varias páginas) se mezclaron cuidadosamente.

Las mezclas de materias primas usadas, para la obtención de 1 kg de cada uno de los vidrios precursores de los ejemplos 2, 13 y 23 de la siguiente tabla III (tomada a modo ilustrativo), teniendo dichos vidrios las composiciones (expresadas en porcentajes en peso) indicadas en dicha tabla III, se especifican en adelante en la tabla II. El peso de cada material se expresa en gramos (g).

Tabla II

Materias primas (peso (g))	Ejemplo 2	Ejemplo 13	Ejemplo 23
Arena de cuarzo	399,7	416,2	420,6
Alúmina calcinada	90,8	94,2	94,1
Espodumena	342,6	316,7	316,6
Óxido de magnesio	11,8	8,1	4,9
Óxido de zinc	19,6	31,9	31,9
Nitrato de bario	46,9	41,7	41,6
Dolomita	11,2	11,6	11,8
Rutilo	30,6	27,5	29,3
Óxido de circonio	12,9	17,0	14,2
Feldespato	47,7	47,2	47,2
Óxido de estaño	3,0	3,0	3,0
Óxido de hierro	0,3	0,3	0,3
Óxido de vanadio	0,1	0,2	0,2
Cromita	0,6	0,6	0,6

Las mezclas se colocaron para fundir en crisoles hechos de platino. A continuación se colocaron los crisoles que contenían dichas mezclas en un horno precalentado a 1550 °C. El horno se calentó con electrodos de MoSi. Los crisoles fueron sometidos en su interior a un ciclo de fusión del siguiente tipo:

- · mantener a 1550 °C durante 30 minutos (min);
- · aumentar la temperatura de 1550 °C a 1650 °C en 1 h; y
- · mantener a 1650 °C durante 5 h 30 min.

A continuación se extrajeron los crisoles del horno y el vidrio fundido se vertió sobre una placa de acero precalentada. Se laminó hasta tener un espesor de 6 mm. Se obtuvieron así placas de vidrio. Se recocieron a 650 °C durante 1 h y posteriormente se enfriaron lentamente.

- Las propiedades de los vidrios resultantes se dan en la segunda parte de las tablas siguientes.

Las viscosidades se midieron usando un viscosímetro rotacional (Gero).

T_{30Pa.s} (°C) corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad del vidrio era de 30 Pa.s.

T_{liq} (°C) es la temperatura del liquidus. La temperatura del liquidus está dada por un intervalo de temperaturas y viscosidades asociadas: la temperatura más alta corresponde a la temperatura mínima a la que no se observaron cristales, la temperatura más baja corresponde a la temperatura máxima a la que se observaron cristales. Los experimentos se llevaron a cabo en volúmenes de vidrio precursor de aproximadamente 0,5 centímetros cúbicos (cm³) que se mantuvieron durante 17 h a la temperatura de la prueba y las observaciones se realizaron mediante microscopía óptica. La fase de los cristales observados se da en las tablas siguientes.

La resistividad del vidrio se midió mientras se medía la viscosidad. La tabla da la resistividad medida a la temperatura para la cual la viscosidad era de 30 Pa.s.

ES 2 954 613 T3

- El ciclo de ceramización realizado en un horno estático (en atmósfera de aire ambiente) se detalla a continuación:

- · rápido aumento de temperatura hasta 500 °C;
- 5 – · aumento de temperatura de 500 °C a 650 °C a una velocidad de 23 °C/min;
- · aumento de temperatura de 650 °C a 820 °C a una velocidad de 6,7 °C/min;
- · aumento de temperatura de 820 °C a 920 °C a una velocidad de 15 °C/min;
- · mantener esta temperatura T_{max} (= 920 °C) durante 7 min;
- · enfriar hasta 850 °C a 35 °C/min;
- 10 – · enfriar hasta temperatura ambiente en función de la inercia del horno.

- Las propiedades de las vitrocerámicas obtenidas se dan en la última parte de las tablas a continuación.

15 Estas vitrocerámicas contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal (como se verifica mediante difracción de rayos X).

20 Los coeficientes de expansión térmica (CTE) (de 25 °C a 450 °C = $CTE_{(25-450\text{ °C})}$ y también de 25 °C a 700 °C = $CTE_{(25-700\text{ °C})}$) se midieron usando un dilatómetro de alta temperatura (DIL 420C, Netzsch) que calienta a una velocidad de 3 °C/min, en muestras de vitrocerámica en forma de barra.

25 En muestras pulidas que tenían un espesor de 4 mm, las mediciones de transmisión total y difusa se realizaron usando un espectrofotómetro Varian (modelo Cary 500 Scan), equipado con una esfera integradora. Sobre la base de estas mediciones se calculó la transmisión integrada (Y (%)) en el intervalo visible (380 nm a 780 nm) y el nivel de turbidez (difusión (%)) usando la norma ASTM D 1003-13 (con iluminante D65 y observador de 2°). Se recomienda un valor de Y inferior al 10 % para ocultar los elementos de calentamiento por inducción y otros componentes técnicos dispuestos debajo de la placa de cocción. Se recomienda un nivel de turbidez inferior al 2 % para garantizar una buena visibilidad de la luz roja emitida por los LED que generalmente se encuentran debajo de la placa de cocción. Los valores de transmisión (a 625 nm (T_{625nm}) y a 950 nm (T_{950nm})) también se especifican en las tablas.

- Los ejemplos 1 a 26 (en la tabla III: IIIA a IIIG) ilustran la presente solicitud.

35 Se prefieren los ejemplos 1 a 4 debido a las propiedades particularmente ventajosas del vidrio precursor: véanse los valores indicados para la viscosidad a alta temperatura ($T_{30Pa.s} < 1630\text{ °C}$) y para la viscosidad en el liquidus ($> 700\text{ Pa.s}$).

Los ejemplos 4 y 11 muestran la ventaja de tener P_2O_5 presente en la composición del vidrio precursor. Esta presencia conduce a una reducción de la temperatura del liquidus (aproximadamente -15 °C) y en consecuencia a un aumento de la viscosidad a la temperatura del liquidus (+ 200 Pa.s).

40 Los vidrios precursores de los ejemplos 5 a 15 presentan valores preferidos de viscosidad a alta temperatura ($< 1630\text{ °C}$).

45 Los vidrios precursores de los ejemplos 16 a 20 presentan valores preferidos de viscosidad en el liquidus ($> 700\text{ Pa.s}$). Los ejemplos 24 a 26 muestran el uso de SrO como complemento de BaO.

Los ejemplos A a E (en las tablas IVA y IVB) son ejemplos comparativos.

50 En el ejemplo comparativo A, el contenido de SiO_2 es elevado (67,88 %). La viscosidad a alta temperatura es demasiado alta. Sería particularmente difícil conseguir fundir y afinar dicho vidrio precursor.

En el ejemplo comparativo B, los contenidos de SiO_2 y de BaO son elevados (respectivamente 67,74 % y 4,25 %). La viscosidad a alta temperatura es demasiado alta. Sería difícil conseguir fundir y afinar dicho vidrio precursor.

55 En el ejemplo comparativo C, el contenido de MgO es demasiado elevado (1,74 %) y la relación $(0,74\text{ MgO} + 0,19\text{ BaO} + 0,29\text{ SrO} + 0,53\text{ CaO} + 0,48\text{ Na}_2\text{O} + 0,32\text{ K}_2\text{O})/Li_2O$ es superior a 0,90. En consecuencia, el CET de la vitrocerámica es demasiado alto. Por lo tanto, dicha vitrocerámica no es adecuada como material para fabricar placas de cocción que se usarán con elementos de calentamiento por inducción (convencionales).

60 En el ejemplo comparativo D, el contenido de ZnO es demasiado alto. En consecuencia, la viscosidad en el liquidus del vidrio precursor es demasiado baja.

En el ejemplo comparativo E la relación $(0,74\text{ MgO} + 0,19\text{ BaO} + 0,29\text{ SrO} + 0,53\text{ CaO} + 0,48\text{ Na}_2\text{O} + 0,32\text{ K}_2\text{O})/Li_2O$ es superior a 0,90. En consecuencia, el CET de la vitrocerámica es demasiado alto.

ES 2 954 613 T3

Tabla IIIA

Ejemplos (% en peso)	1	2	3	4
SiO ₂	66,98	66,98	65,75	65,06
P ₂ O ₅	0,04	0,04	1,14	2,11
Al ₂ O ₃	18,92	18,86	19,64	18,81
Li ₂ O	2,53	2,48	2,82	2,66
MgO	1,34	1,34	0,30	0,33
ZnO	1,85	1,80	2,27	2,96
BaO	2,48	2,76	2,09	2,42
CaO	0,45	0,46	0,33	0,47
TiO ₂	2,73	2,89	2,95	2,79
ZrO ₂	1,44	1,18	1,19	1,12
Na ₂ O	0,61	0,60	0,88	0,66
K ₂ O	0,17	0,17	0,17	0,15
SnO ₂	0,28	0,29	0,30	0,28
Fe ₂ O ₃	0,13	0,10	0,12	0,12
V ₂ O ₅	0,03	0,03	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,03	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,81	0,85	0,45	0,50
Propiedades del vidrio precursor				
T _(30Pa.s) (°C)	1623	1627	1628	1624
Resistividad a 30Pa.s (Ω.cm)	5,2	5,2	3,5	4,1
T _{liq} (°C)	1309-1334	1311-1328	1326-1339	1322-1339
Viscosidad a T _{liq} (Pa.s)	810-1170	900-1170	740-900	750-970
Desvitrificación en fase cristalina a T _{liq}	espinela + circón	espinela	espinela	espinela
Propiedades de la vitrocerámica				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	12,0	13,1	5,6	3,3
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	11,7	12,9	4,9	3,1
Y (%)	5,6	2,4	1,5	0,9
Difusión (%)	0,5	0,4	0,6	1,0
T _{625nm} (%)	14,0	6,6	4,7	2,9
T _{950nm} (%)	67	66	65	60

Tabla IIIB

Ejemplos (% en peso)	5	6	7	8
SiO ₂	66,60	66,92	65,07	66,67
P ₂ O ₅	0,05	0,05	2,12	0,05
Al ₂ O ₃	19,95	18,83	18,69	18,53
Li ₂ O	2,89	2,59	2,61	2,75
MgO	0,95	0,45	0,45	0,44
ZnO	2,23	3,05	2,95	2,11
BaO	1,83	2,42	2,38	3,89
CaO	0,49	0,47	0,47	0,48
TiO ₂	2,70	2,67	2,66	2,61
ZrO ₂	1,46	1,26	1,29	1,25
Na ₂ O	0,23	0,65	0,66	0,60
K ₂ O	0,14	0,15	0,17	0,17
SnO ₂	0,29	0,28	0,29	0,29
Fe ₂ O ₃	0,12	0,15	0,13	0,10
V ₂ O ₅	0,04	0,04	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	0,02	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,51	0,54	0,54	0,60
Propiedades del vidrio precursor				
T _(30Pa.s) (°C)	1621	1629	1625	1620
Resistividad a 30Pa.s (Ω.cm)	4,1	5	4,7	4,2
T _{liq} (°C)	1328-1353	1347-1363	1345-1361	1330-1346
Viscosidad a T _{liq} (Pa.s)	590-860	540-690	520-660	630-800
Desvitrificación en fase cristalina a T _{liq}	mullita + espinela	espinela	espinela	circón
Propiedades de la vitrocerámica				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	4,9	4,7	3,7	7,2

ES 2 954 613 T3

(continuación)

CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	3,2	4,0	3,4	6,2
Y (%)	-	5,3	1,2	-
Difusión (%)	-	0,3	0,7	-
T _{625nm} (%)	-	13,8	3,9	-
T _{950nm} (%)	-	64	61	-

Tabla IIIC

Ejemplos (% en peso)	9	10	11	12
SiO ₂	66,77	66,92	66,88	65,67
P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,05	1,12
Al ₂ O ₃	18,43	18,44	18,93	19,62
Li ₂ O	2,77	2,30	2,62	2,83
MgO	0,53	1,15	0,34	0,33
ZnO	2,03	2,95	2,99	2,17
BaO	3,84	2,45	2,45	2,47
CaO	0,47	0,47	0,49	0,49
TiO ₂	2,62	2,80	2,84	2,89
ZrO ₂	1,26	1,21	1,13	1,16
Na ₂ O	0,61	0,66	0,66	0,61
K ₂ O	0,17	0,17	0,16	0,16
SnO ₂	0,29	0,28	0,29	0,29
Fe ₂ O ₃	0,10	0,11	0,11	0,12
V ₂ O ₅	0,04	0,03	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,03
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,62	0,84	0,51	0,47
Propiedades del vidrio precursor				
T _(30Pa.s) (°C)	1627	1620	1626	1621
Resistividad a 30Pa.s (Ω.cm)	4,4	4,7	4,2	3,6
T _{liq} (°C)	1330-1346	1346-1365	1339-1353	1325-1342
Viscosidad a T _{liq} (Pa.s)	640-820	470-620	590-720	680-880
Desvitrificación en fase cristalina a T _{liq}	circón	espinela	espinela	espinela
Propiedades de la vitrocerámica				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	7,3	10,3	4,3	4,5
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	6,4	10,1	3,5	3,5
Y (%)	-	-	2,8	1,7
Difusión (%)	-	-	0,4	0,4
T _{625nm} (%)	-	-	7,9	5,2
T _{950nm} (%)	-	-	66	64

Tabla IIID

Ejemplos (% en peso)	13	14	15	16
SiO ₂	67,04	66,72	65,40	67,08
P ₂ O ₅	0,04	0,04	1,12	0,05
Al ₂ O ₃	18,48	19,54	20,5	19,15
Li ₂ O	2,33	2,46	2,88	2,44
MgO	0,98	1,21	0,39	1,19
ZnO	2,99	1,79	2,59	1,78
BaO	2,42	2,45	0,01	2,49
CaO	0,46	0,47	1,49	0,47
TiO ₂	2,57	2,91	2,93	2,95
ZrO ₂	1,42	1,20	1,34	1,19
Na ₂ O	0,65	0,60	0,63	0,59
K ₂ O	0,16	0,17	0,16	0,18
SnO ₂	0,29	0,28	0,30	0,28
Fe ₂ O ₃	0,12	0,11	0,15	0,11
V ₂ O ₅	0,03	0,03	0,04	0,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,03	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,77	0,79	0,50	0,80
Propiedades del vidrio precursor				
T _(30Pa.s) (°C)	1620	1622	1612	1640

ES 2 954 613 T3

(continuación)

Resistividad a 30Pa.s (Ω .cm)	5,6	4,7	3,6	4,3
T_{liq} ($^{\circ}$ C)	1339-1353	1334-1346	1326-1342	1330-1352
Viscosidad a T_{liq} (Pa.s)	570-670	670-790	600-760	730-1010
Desvitrificación en fase cristalina a T_{liq}	espinela + circón	mullita	espinela	espinela + mullita
Propiedades de la vitrocerámica				
$CTE_{(25-700^{\circ}C)}$ ($\times 10^{-7}K^{-1}$)	9,2	13,2	2,9	12,6
$CTE_{(25-450^{\circ}C)}$ ($\times 10^{-7}K^{-1}$)	8,8	12,9	2,4	12,6
Y (%)	5,5	4,6	1,2	3,8
Difusión (%)	0,4	0,6	1,2	0,6
T_{625nm} (%)	14,4	11,2	3,8	9,7
T_{950nm} (%)	65	68	62	67

Tabla IIIE

Ejemplos (% en peso)	17	18	19	20
SiO ₂	67,29	65,22	65,04	64,87
P ₂ O ₅	0,04	2,13	2,17	2,13
Al ₂ O ₃	18,98	19,52	19,36	19,45
Li ₂ O	2,45	2,80	2,78	2,80
MgO	1,20	0,32	0,32	0,33
ZnO	1,79	1,79	2,11	2,16
BaO	2,45	2,46	2,44	2,46
CaO	0,47	0,48	0,50	0,50
TiO ₂	2,92	2,87	2,88	2,89
ZrO ₂	1,20	1,18	1,15	1,15
Na ₂ O	0,60	0,60	0,61	0,62
K ₂ O	0,17	0,17	0,16	0,17
SnO ₂	0,28	0,29	0,29	0,30
Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	0,13	0,11
V ₂ O ₅	0,03	0,04	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,79	0,46	0,47	0,47
Propiedades del vidrio precursor				
$T_{(30Pa.s)}$ ($^{\circ}$ C)	1638	1640	1635	1631
Resistividad a 30Pa.s (Ω .cm)	-	3,9	4,2	4,2
T_{liq} ($^{\circ}$ C)	1330-1350	1294-1320	1309-1335	1311-1327
Viscosidad a T_{liq} (Pa.s)	740-1000	1170-1770	860-1270	920-1180
Desvitrificación en fase cristalina a T_{liq}	espinela	espinela	espinela	espinela
Propiedades de la vitrocerámica				
$CTE_{(25-700^{\circ}C)}$ ($\times 10^{-7}K^{-1}$)	12,3	4,8	4,2	4,1
$CTE_{(25-450^{\circ}C)}$ ($\times 10^{-7}K^{-1}$)	12,3	4,3	3,7	3,6
Y (%)	3,2	1,3	1,0	-
Difusión (%)	0,6	0,8	0,7	-
T_{625nm} (%)	8,4	4,0	3,2	-
T_{950nm} (%)	64	64	61	-

Tabla IIIF

Ejemplos (% en peso)	21	22	23
SiO ₂	67,01	66,72	67,27
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,04
Al ₂ O ₃	18,88	18,40	18,50
Li ₂ O	2,68	2,60	2,30
MgO	0,31	0,46	0,71
ZnO	2,93	2,94	3,01
BaO	2,42	2,96	2,45
CaO	0,48	0,71	0,48
TiO ₂	2,69	2,65	2,77
ZrO ₂	1,29	1,25	1,19
Na ₂ O	0,64	0,65	0,67
K ₂ O	0,15	0,15	0,17

ES 2 954 613 T3

(continuación)

SnO ₂	0,28	0,28	0,28
Fe ₂ O ₃	0,13	0,12	0,11
V ₂ O ₅	0,04	0,04	0,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,48	0,63	0,70
Propiedades del vidrio precursor			
T _(30Pa.s) (°C)	1637	1635	1640
Resistividad a 30Pa.s (Ω.cm)	3,9	3,6	5,4
T _{liq} (°C)	1347-1364	1346-1363	1339-1357
Viscosidad a T _{liq} (Pa.s)	590-750	570-730	660-850
Desvitrificación en fase cristalina a T _{liq}	espinela	espinela	espinela
Propiedades de la vitrocerámica			
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	3,4	5,6	8,1
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	2,6	4,8	7,8
Y (%)	4,6	2,1	-
Difusión (%)	0,7	0,7	-
T _{625nm} (%)	12,3	6,4	-
T _{950nm} (%)	66	63	-

Tabla III G

Ejemplos (% en peso)	24	25	26
SiO ₂	66,66	66,24	64,88
P ₂ O ₅	0,04	0,04	2,10
Al ₂ O ₃	19,31	19,66	19,11
Li ₂ O	2,50	2,56	2,67
MgO	1,37	1,41	0,35
ZnO	1,88	2,04	3,06
BaO	1,40	0,004	1,25
SrO	0,89	1,89	0,73
CaO	0,45	0,46	0,47
TiO ₂	2,94	2,97	2,82
ZrO ₂	1,32	1,48	1,24
Na ₂ O	0,61	0,62	0,67
K ₂ O	0,17	0,17	0,17
SnO ₂	0,29	0,28	0,29
Fe ₂ O ₃	0,11	0,13	0,12
V ₂ O ₅	0,03	0,02	0,04
Cr ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,85	0,85	0,50
Propiedades del vidrio precursor			
T _(30Pa.s) (°C)	1631	1625	1635
Resistividad a 30Pa.s (Ω.cm)	-	4,1	3,6
T _{liq} (°C)	1317-1335	1313-1332	1330-1344
Viscosidad a T _{liq} (Pa.s)	840-1100	840-1120	780-960
Desvitrificación en fase cristalina a T _{liq}	espinela	espinela	espinela
Propiedades de la vitrocerámica			
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	12,7	12,3	3,5
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	12,5	12,1	3,2
Y (%)	2,4	2,3	0,9
Difusión (%)	0,2	0,1	0,1
T _{625nm} (%)	6,7	6,4	3,0
T _{950nm} (%)	66	65	62

Tabla IV A

Ejemplos (% en peso)	A	B	C	D
SiO ₂	67,88	67,74	66,74	66,02
P ₂ O ₅	0,04	0,06	0,03	0,06
Al ₂ O ₃	19,00	18,46	19,08	19,40
Li ₂ O	2,27	2,47	2,32	2,80

ES 2 954 613 T3

(continuación)

MgO	0,90	0,24	1,74	0,31
ZnO	1,83	1,23	1,83	3,30
BaO	2,44	4,25	2,47	2,42
CaO	0,47	0,45	0,45	0,48
TiO ₂	2,73	2,80	2,91	2,83
ZrO ₂	1,26	1,11	1,21	1,04
Na ₂ O	0,59	0,57	0,60	0,68
K ₂ O	0,17	0,21	0,17	0,15
SnO ₂	0,27	0,27	0,29	0,29
Fe ₂ O ₃	0,10	0,07	0,11	0,15
V ₂ O ₅	0,03	0,05	0,03	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,03
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,76	0,63	1,01	0,46
Propiedades del vidrio precursor				
T _(30Pa.s) (°C)	1656	1681	1619	1600
Resistividad a 30Pa.s (Ω.cm)	5,5	5,4	5,6	4,4
T _{liq} (°C)	1361-1372	1296-1325	1328-1346	1362-1372
Viscosidad a T _{liq} (Pa.s)	750-880	1700-2700	660-870	360-420
Desvitrificación en fase cristalina a T _{liq}	mullita	circón + mullita	espinela + mullita	espinela
Propiedades de la vitrocerámica				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	11,1	-	14,6	2,7
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	10,8	-	14,4	1,3
Y (%)	7,9	-	1,9	0,9
Difusión (%)	2,3	-	0,7	1,0
T _{625nm} (%)	17,4	-	5,3	2,8
T _{950nm} (%)	69	-	64	59

Tabla IVB

Ejemplos (% en peso)	E
SiO ₂	66,44
P ₂ O ₅	0,03
Al ₂ O ₃	18,73
Li ₂ O	2,19
MgO	1,31
ZnO	1,65
BaO	3,46
CaO	1,07
TiO ₂	2,79
ZrO ₂	1,12
Na ₂ O	0,60
K ₂ O	0,17
SnO ₂	0,29
Fe ₂ O ₃	0,10
V ₂ O ₅	0,03
Cr ₂ O ₃	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	1,16
Propiedades del vidrio precursor	
T _(30Pa.s) (°C)	1615
Resistividad a 30Pa.s (Ω.cm)	5,7
Propiedades de la vitrocerámica	
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	18,1
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	17,5
Y (%)	2,4
Difusión (%)	0,7
T _{625nm} (%)	6,5
T _{950nm} (%)	65

REIVINDICACIONES

1. Una vitrocerámica transparente de tipo aluminosilicato de litio que contiene como fase cristalina principal una solución sólida de cuarzo β , cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, comprende:
- del 63 % al 67,5 % de SiO_2 ;
 - del 18 % al 21 % de Al_2O_3 ;
 - del 2 % al 2,9 % de Li_2O ;
 - del 0 al 1,5 % de MgO ;
 - del 1 % al 3,2 % de ZnO ;
 - del 0 al 4 % de BaO ;
 - del 0 al 4 % de SrO ;
 - del 0 al 2 % de CaO ;
 - del 2 % al 5 % de TiO_2 ;
 - del 0 al 3 % de ZrO_2 ;
 - del 0 al 1 % de Na_2O ;
 - del 0 al 1 % de K_2O ;
 - del 0 al 5 % de P_2O_5 ;
- con $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$;
- opcionalmente hasta un 2 % de al menos un agente de afinado; y
 - opcionalmente hasta un 2 % de al menos un colorante.
2. La vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende un contenido de Li_2O que es inferior o igual al 2,85 %, o superior o igual al 2,20 %, de la manera más ventajosa del 2,20 % al 2,85 %.
3. La vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la composición comprende del 1 % al 3 % de ZnO .
4. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición comprende al menos un 0,5 % de P_2O_5 , ventajosamente del 1 % al 3 % de P_2O_5 .
5. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, salvo trazas inevitables, la composición no contiene P_2O_5 y comprende del 1 % al 2,5 % de ZnO .
6. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde, salvo trazas inevitables, la composición no comprende B_2O_3 .
7. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la composición, libre de As_2O_3 y de Sb_2O_3 , salvo trazas inevitables, comprende SnO_2 como agente de afinado, ventajosamente del 0,05 % al 0,6 % de SnO_2 , de la manera más ventajosa del 0,15 % al 0,4 % de SnO_2 .
8. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición contiene V_2O_5 como agente colorante, solo o mezclado con al menos otro agente colorante seleccionado entre CoO , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 .
9. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene un coeficiente de expansión térmica que está en el intervalo $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ entre 25 y 450 °C; y, también ventajosamente, un coeficiente de expansión térmica que está en el intervalo $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ entre 25 y 700 °C.
10. Un artículo constituido, al menos en parte, por una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que consiste en particular en una placa de cocción.
11. Un vidrio de aluminosilicato de litio, precursor de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, de composición que permite obtener una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
12. El vidrio de acuerdo con la reivindicación 11, que tiene una temperatura del liquidus inferior a 1400 °C y una viscosidad en el liquidus de más de 400 Pa.s; y/o, ventajosamente y, una viscosidad de 30 Pa.s a una temperatura de, como máximo, 1640 °C ($T_{30\text{Pa.s}} \leq 1640 \text{ °C}$).
13. Un procedimiento de preparación de un artículo de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende en sucesión:
- · fundir una carga vitrificable de materias primas, seguido de afinado del vidrio fundido resultante;
 - · enfriar el vidrio fundido refinado resultante y conformarlo simultáneamente a la forma deseada para el artículo

previsto; y

- · aplicar un tratamiento térmico de ceramización a dicho vidrio conformado; estando el procedimiento **caracterizado por que** dicha carga tiene una composición que permite obtener una vitrocerámica que tiene la composición en peso indicada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

5

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** dicha carga vitrificable de materias primas, libres de As_2O_3 y de Sb_2O_3 , salvo trazas inevitables, contiene SnO_2 como agente de afinado, ventajosamente del 0,05 % al 0,6 % de SnO_2 .

10