

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 810**

51 Int. Cl.:

**C03C 3/087** (2006.01)

**C03C 10/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2018 PCT/EP2018/064912**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2018 WO18224556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2018 E 18727847 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.04.2021 EP 3634919**

54 Título: **Vitrocerámicas de cuarzo beta con alto contenido de zinc**

30 Prioridad:

**07.06.2017 FR 1755050**

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

**05.11.2021**

73 Titular/es:

**EUROKERA (100.0%)**

**B.P. 1 Jouarre**

**77640 Jouarre, FR**

72 Inventor/es:

**COMTE, MARIE y**

**OGIER, TIPHAINÉ**

74 Agente/Representante:

**ANGOLOTI BENAVIDES, Joaquín**

ES 2 874 810 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

Vitrocerámicas de cuarzo beta con alto contenido de zinc

5 El contexto de la presente solicitud es el de las vitrocerámicas transparentes de baja expansión que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal. La presente solicitud se refiere, más en particular a:

- vitrocerámicas transparentes de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal;
- 10 • artículos constituidos, al menos en parte, por estas vitrocerámicas;
- vidrios de aluminosilicato de litio, precursores de estas vitrocerámicas; y
- un procedimiento de preparación de estos artículos.

15 Las vitrocerámicas transparentes de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal existen desde hace más de 20 años. Se describen en numerosos documentos de patente y, en particular, en la patente de Estados Unidos n.º 5 070 045 y la solicitud de patente n.º WO 2012/156444. Se utilizan, en concreto, como material para la producción de placas de cocción, utensilios de cocina, placas de horno microondas, ventanas de chimeneas, insertos de chimeneas, ventanas de estufas, puertas de hornos (en particular para hornos pirolíticos y catalíticos) y ventanas cortafuegos.

20 Para obtener tales vitrocerámicas (y, más precisamente, para eliminar inclusiones de gas dentro del vidrio fundido precursor), se vienen utilizando desde hace mucho tiempo agentes de afinado convencionales,  $As_2O_3$  y/o  $Sb_2O_3$ . Dada la toxicidad de estos dos elementos y las regulaciones cada vez más estrictas que están en vigor, es deseable evitar el uso de estos agentes de afinado (tóxicos) en la fabricación del vidrio precursor. Por consideraciones medioambientales, el uso de halógenos tales como F y Br, que podrían haber reemplazado, al menos en parte, a dichos agentes de afinado convencionales  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$  tampoco son deseables. Se ha propuesto el  $SnO_2$  como un agente de afinado sustituto (véase, en particular, las enseñanzas de los documentos de patente US 6 846 760, US 8 053 381 y WO 2012/156444) y el mismo se utiliza cada vez más. No obstante, a una temperatura de afinado similar, resulta menos eficaz que el  $As_2O_3$ . De manera general, y particularmente en el contexto de la utilización de  $SnO_2$  como agente de afinado, para facilitar el afinado, es ventajoso contar con vidrios (precursores) que tengan viscosidades bajas a alta temperatura.

25 Durante su uso, las placas de cocción están asociadas con medios de calentamiento: medios de calentamiento radiante o medios de calentamiento por inducción. Los requisitos aplicables a los valores del coeficiente (lineal) de expansión térmica (CTE) de los materiales que constituyen dichas placas de cocción son más o menos restrictivos. Las placas de cocción utilizadas con calentadores radiantes pueden alcanzar una temperatura de hasta 725 °C, y para soportar los choques térmicos y los gradientes térmicos que pueden producirse en la placa de cocción, tienen un CTE que generalmente se encuentra en el intervalo de  $-10 \cdot 10^{-7}$  por Kelvin ( $K^{-1}$ ) a  $+10 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  y, preferiblemente, en el intervalo de  $-3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  a  $+3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Las placas de cocción utilizadas con calentadores de inducción están sujetas a temperaturas que no son tan altas (como máximo alrededor de 400 °C, o incluso como máximo alrededor de 300 °C). En consecuencia, las placas de cocción utilizadas con calentadores radiantes son adecuadas para su uso con calentadores de inducción.

35 Por razones de apariencia, también es deseable que una placa de cocción, incluso cuando es transparente, enmascare los elementos que se colocan debajo de ella, tal como bobinas de inducción, cableado eléctrico y circuitos de control y vigilancia del aparato de cocción. Puede depositarse un opacificante en la cara inferior de dicha placa de cocción o el material del que está constituida puede estar fuertemente coloreado. Si está coloreado, no obstante, debe conservarse un nivel mínimo de transmisión para que se puedan verse las pantallas, por ejemplo, como resultado de la luz emitida por diodos emisores de luz (LED) colocados debajo de la placa de cocción.

45 El litio es uno de los principales componentes de las vitrocerámicas (del tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal). En la actualidad, el litio está presente en la composición de dichas vitrocerámicas, generalmente en contenidos que oscilan entre el 2,5 % y el 4,5 % y, más generalmente, contenidos en el intervalo del 3,6 % al 4,0 % en peso (expresado en términos de  $Li_2O$ ), esencialmente como componente de la solución sólida de cuarzo- $\beta$  y como agente de fusión (fundente) para el vidrio, constituyendo un fundente de rendimiento particularmente elevado. En la actualidad, el suministro de litio es menos fiable de lo que solía ser. En cualquier caso, este elemento es 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 producir baterías de litio. Por lo tanto, sería conveniente poder minimizar el contenido de litio de las composiciones vitrocerámicas (vitrocerámicas transparentes que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal).

50 Por tanto, los inventores han considerado oportuno buscar vitrocerámicas transparentes (de tipo aluminosilicato de litio (LAS), que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal) de composición que contenga un contenido relativamente bajo de litio (véase el párrafo anterior), que muestren un CTE bajo (y que, por tanto, sean adecuadas como materiales constituyentes para que las placas de cocción se asocien con los medios de calentamiento radiante (véase más arriba)), y que pueden obtenerse a partir de vidrios precursores que tienen

lógicamente un contenido de litio relativamente bajo, en las condiciones de trabajo habituales del procedimiento convencional (familiar para el experto en la materia, que comprende las etapas de fusión, afinado, enfriamiento y conformación, y luego el tratamiento térmico de las piezas para transformar el vidrio precursor en la vitrocerámica (este tratamiento térmico es llamado ceramización), de manera ventajosa con una mejora en el afinado. Como resultado de su investigación, los inventores tienen así el mérito de proponer vitrocerámicas de composición que asocian contenidos específicos de  $\text{Li}_2\text{O}$  y de  $\text{ZnO}$  dentro de una base determinada (véase más adelante).

La literatura menciona agentes fundentes para vidrio distintos del litio. En el siguiente libro: "*Non-metallic solids a series of monographs* (editores: JP Roberts y P. Popper), Vol. 1, por PW McMillan, Glass-ceramics (Academic Press Londres y Nueva York), 1964, págs. 74 -75, se mencionan como fundentes (identificados como óxidos) los siguientes:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  y también  $\text{ZnO}$ . Además, se especifica en *Journal of Materials Science* (2013), 48, pp. 4427- 4437, que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  pueden tomar el lugar de los iones  $\text{Li}^+$  en la fase cristalina del cuarzo- $\beta$ . Ese documento analiza la cinética de cristalización de los vidrios y el entorno local del zinc en los vidrios y en las vitrocerámicas. Se afirma que por encima del 2 % en peso de  $\text{ZnO}$ , las muestras presentan un color violeta atribuible a la difusión. No existen datos sobre la viscosidad de los vidrios, ni sobre su desvitrificación, ni sobre sus CTE tras la cristalización. Los vidrios que se describen específicamente presentan todos contenidos de litio muy altos ( $\text{Li}_2\text{O} \geq 4,7$  % en peso).

En el estado de la técnica ya se han descrito vitrocerámicas de composiciones con diversos contenidos más o menos bajos de litio y zinc. Por lo tanto:

- para los vidrios de aluminosilicato que no contienen litio sino un alto contenido de zinc, se sabe que es posible obtener vitrocerámicas que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal. Sin embargo, dichas vitrocerámicas no son transparentes (son opacas), sus vidrios precursores tienen una baja viscosidad a la temperatura de liquidus, y los tratamientos térmicos necesarios para cristalizar (ceramizar) dichos vidrios precursores para la obtención de dichas vitrocerámicas son prolongados (véase el libro "*Glass-ceramic technology*", 2ª edición, de Hölland y Beall, págs. 116-117 (Wiley 2012));
- la patente de Estados Unidos n.º 4 461 839 describe vitrocerámicas de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que son coloreadas, transparentes, translúcidas u opacas, y que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  o  $\beta$ -espodumeno como fase cristalina principal. Las composiciones descritas son muy amplias. Contienen óxido de arsénico como agente de afinado, un paquete de color específico y están exentas de  $\text{MgO}$ ;
- las patentes de Estados Unidos n.º 9 051 209 y n.º 9 051 210 describen vitrocerámicas de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que son transparentes, contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal y muestran una curva de transmisión controlada. Las composiciones descritas, que están exentas de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , contienen óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) como agente de afinado. Por lo general, contienen de un 2,5 % a un 4,5 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$  y de un 0 a un 3 % en peso de  $\text{ZnO}$ . Las composiciones que se ejemplifican contienen altos contenidos de  $\text{Li}_2\text{O}$  (3,8 % en peso (documentos US 9 051 209 y US 9 051 210) asociados con bajos contenidos de  $\text{ZnO}$  (de 1,4 % a 1,53 % en peso (documento US 9 051 209) y de 1,41 % a 1,52 % en peso (documento US 9 051 210));
- la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2015/0197444 también describe vitrocerámicas de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que son transparentes y contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal y muestran una curva de transmisión controlada. Las composiciones que se describen, que están exentas de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , también contienen óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) como agente de afinado. Generalmente contienen de 2,5 % a 4,5 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$  y de 1 % a 3 % en peso de  $\text{ZnO}$ . Las composiciones que se ejemplifican contienen bajos contenidos de  $\text{ZnO}$  (1,45 % y 1,55 % en peso), y la mayoría de ellas contienen altos contenidos de  $\text{Li}_2\text{O}$  (3,8 % en peso);
- la patente de Estados Unidos n.º 5 173 453 describe artículos vitrocerámicos que tienen al menos dos zonas (una de las cuales es transparente) con diferentes cristalizaciones, de composición que contiene de 3,3 % a 4 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$  y 2 % a 5 % en peso de  $\text{ZnO}$ . La mayoría de las composiciones que se ejemplifican contienen altos contenidos de  $\text{SiO}_2$  (67,3 % a 70,25 % en peso). Las composiciones que contienen un bajo contenido de  $\text{SiO}_2$  contienen un alto contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (21,0 % a 21,5 % en peso); y
- la patente de Estados Unidos n.º 8 318 619 describe vitrocerámicas de cuarzo- $\beta$  que son transparentes y esencialmente no coloreadas. Sus composiciones, que están exentas de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , contienen una combinación específica de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SnO}_2$ , donde el  $\text{TiO}_2$  está presente en baja cantidad. Contienen del 3 % al 4 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$  y del 1 % al 4 % en peso de  $\text{ZnO}$ . La mayoría de las composiciones que se ejemplifican tienen un alto nivel de  $\text{SiO}_2$ , comprendido entre el 67,0 % y el 69,3 % en peso.

En tal contexto, los inventores tienen el mérito de proponer vitrocerámicas de composición con un contenido "limitado" de  $\text{Li}_2\text{O}$ , que se compensa con un contenido "alto" de  $\text{ZnO}$ ; siendo dichas vitrocerámicas transparentes (en este punto conviene recordar las enseñanzas de "*Glass-ceramic technology*, 2ª edición, de Hölland y Beall, págs. 116-117" (véase más arriba)). En el estrecho intervalo de composición que se especifica (véase más adelante), el efecto de fundente de dicho  $\text{ZnO}$  dentro de la composición del vidrio precursor para dichas vitrocerámicas resulta ser, de una manera completamente inesperada, mejor que el de  $\text{Li}_2\text{O}$  (dicho efecto fundente "mejor" reduce así aún más la viscosidad del vidrio a alta temperatura y, en consecuencia, permite lograr un mayor rendimiento de afinado). Los inventores tienen el mérito de proponer vitrocerámicas transparentes totalmente aptas para su uso como

material constituyente de las placas de cocción (tanto en el contexto del calentamiento radiante como en el contexto del calentamiento por inducción), en la medida en que satisfagan las siguientes especificaciones:

- 5 • las vitrocerámicas son transparentes (aunque suelen estar muy coloreadas): en el espesor de utilización previsto (placas normalmente de 1 milímetro (mm) a 8 mm de espesor, más generalmente de 2 mm a 5 mm de espesor, y a menudo de 4 mm de espesor) dichas vitrocerámicas tienen una transmisión integrada, TL (%), igual o superior al 1 % y un porcentaje de difusión inferior al 2 %. Las mediciones de transmisión pueden realizarse con un espectrofotómetro dotado de una esfera integradora, a modo de ejemplo. Sobre la base de tales mediciones, la transmisión integrada (TL (%)) en el intervalo visible (entre 380 y 780 nm) y el porcentaje de difusión (Difusión (%)) se calculan utilizando la norma ASTM D 1003-13 (bajo iluminante D65 observador de 2 °);
- 10 • tienen  $CTE_{25-700^{\circ}C}$  en el intervalo de  $\pm 3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$  ( $-3 \cdot 10^{-7} K^{-1} \leq CTE \leq + 3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ); y
- 15 • tienen un vidrio precursor que posee propiedades ventajosas (de manera ventajosa similares a las de los vidrios precursores vitrocerámicos del estado de la técnica que contienen un contenido similar o superior de  $Li_2O$ ), y posiblemente propiedades incluso mejores, en determinadas circunstancias en lo que respecta a la viscosidad a alta temperatura, es decir:  
dicho vidrio precursor tiene una viscosidad baja a alta temperatura ( $T_{30Pa.s} < 1640^{\circ}C$ , o incluso  $< 1630^{\circ}C$ , y posiblemente incluso  $< 1620^{\circ}C$  (el efecto del  $ZnO$ , que es más eficaz que el  $Li_2O$  para disminuir la viscosidad a alta temperatura)), lo que facilita el afinado.  
De manera ventajosa, también:  
20 dicho vidrio precursor tiene una temperatura de liquidus baja ( $< 1400^{\circ}C$ ) y una viscosidad alta en liquidus (generalmente mayor de 200 Pa.s, más generalmente mayor de 400 Pa.s, preferiblemente mayor de 500 Pa.s), lo que facilita la formación (enfriamiento y conformado).  
En otros aspectos, es muy apreciado que dicho vidrio precursor sea capaz de transformarse en vitrocerámica en un corto periodo de tiempo ( $< 3$  horas (h)), o incluso en un periodo de tiempo muy corto ( $< 1$  h), y/o, de manera ventajosa, que también tenga una resistividad (eléctrica) a una viscosidad de 30 pascales segundos (Pa.s) que sea inferior a 50 ohmios centímetros (Q.cm) (preferiblemente inferior a 20  $\Omega$ .cm). El experto en la materia comprenderá (a la vista de la composición de las vitrocerámicas que se indica a continuación) que la obtención de estas dos últimas propiedades, oportunamente requeridas para el vidrio precursor, no plantea ninguna dificultad particular.

30 También es particularmente interesante que las vitrocerámicas transparentes propuestas tengan una composición exenta de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$  (salvo trazas inevitables).

35 En un primer aspecto, la presente solicitud proporciona así vitrocerámicas de tipo aluminosilicato de litio que contienen una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal, y de composición exenta de óxido de arsénico y óxido de antimonio, salvo trazas inevitables, expresadas en porcentajes en peso de óxidos, que contienen:

- 40 64,5 % a 66,5 % de  $SiO_2$ ;
- 19,0 % a 20,6 % de  $Al_2O_3$ ;
- 3,0 % a 3,6 % de  $Li_2O$ ;
- 0 a 1 % de  $MgO$ ;
- 1,7 % a 3,4 % de  $ZnO$ ;
- 2 % a 3 % de  $BaO$ ;
- 45 0 a 3 % de  $SrO$ ;
- 0 a 1 % de  $CaO$ ;
- 2 % a 4 % de  $TiO_2$ ;
- 1 % a 2 % de  $ZrO_2$ ;
- 0 a 1 % de  $Na_2O$ ;
- 50 0 a 1 % de  $K_2O$ ;
- con  $Na_2O + K_2O + BaO + SrO + CaO \leq 6$  %;
- opcionalmente hasta un 2 % de al menos un agente de afinado que comprende  $SnO_2$ ; y
- opcionalmente hasta un 2 % de al menos un colorante.

55 En relación con cada uno de los componentes que intervienen (o que pueden intervenir) en la composición especificada anteriormente con los contenidos indicados (los valores extremos de cada uno de los intervalos especificados (por encima y por debajo) están incluidos en dichos intervalos), se puede especificar lo siguiente

- 60 •  **$SiO_2$**  (64,5 % - 66,5 %): el contenido de  $SiO_2$  ( $\geq 64,5$  %) debe ser adecuado para obtener un precursor de vidrio suficientemente viscoso para limitar los problemas de desvitrificación. El contenido de  $SiO_2$  está limitado al 66,5 %, y preferiblemente limitado al 66 %, en la medida en que cuanto mayor sea el contenido de  $SiO_2$ , más difícil será fundir el vidrio.
- 65 •  **$Al_2O_3$**  (19,0 % - 20,6 %): la presencia de  $ZnO$  en las cantidades especificadas (bastante grandes) hace que sea fundamental controlar el contenido de  $Al_2O_3$  para limitar los fenómenos de desvitrificación. Cantidades excesivas de  $Al_2O_3$  ( $> 20,6$  %) hacen que sea más probable que la composición se desvitrifique (en cristales de mullita u

otros cristales), lo que no es deseable. Por el contrario, las cantidades de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  demasiado pequeñas (<19,0 %) son desfavorables para la nucleación y la formación de pequeños cristales de cuarzo- $\beta$ .

- 5 • **Li<sub>2</sub>O** (3,0 % a 3,6 %): los inventores han demostrado que la sustitución (parcial) de  $\text{Li}_2\text{O}$  por  $\text{ZnO}$  (cuya sustitución es claramente ventajosa en la medida en que el  $\text{ZnO}$  es menos costoso que el  $\text{Li}_2\text{O}$ ) conduce a una reducción significativa de la viscosidad del vidrio a alta temperatura, en los intervalos de composición especificados (lo cual es muy ventajoso para fundir el vidrio y para la eficacia del afinado), y eso, sin impacto significativo en la transparencia del material y sin ningún incremento inaceptable de CET. De manera ventajosa, el contenido de  $\text{Li}_2\text{O}$  es inferior al 3,6 %, de manera más ventajosa es inferior o igual al 3,5 %. No obstante, es necesaria una cantidad mínima del 3 % en peso para mantener una viscosidad suficiente en liquidus y obtener un CET de 25 °C a 700 °C en el intervalo de  $\pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . De manera ventajosa, dicho contenido de  $\text{Li}_2\text{O}$  es superior o igual al 3,1 % (en peso). Por tanto, dicho contenido de  $\text{Li}_2\text{O}$  es preferiblemente: 3,1 %  $\leq \text{Li}_2\text{O} \leq 3,5$  %.
- 10 • **ZnO** (1,7 % a 3,4 %): este elemento sirve así para reducir significativamente la viscosidad del vidrio a alta temperatura (y lo hace en mayor medida que el  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Al formar parte de la solución sólida de cuarzo- $\beta$ , aumenta el CET de la vitrocerámica y lo hace en mayor medida que el  $\text{Li}_2\text{O}$ , pero en una medida que sigue siendo moderada, lo que permite obtener vitrocerámicas con CTE de 25 °C a 700 °C comprendidas en el intervalo de  $\pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (vitrocerámicas que son adecuadas como material constituyente de placas de cocción asociadas a la calefacción radiante). Cuando está presente en una cantidad demasiado grande (> 3,4 %), conduce a una desvitrificación inaceptable y a una viscosidad a la temperatura de liquidus que es demasiado baja. Preferiblemente, su contenido se encuentra en el intervalo del 1,7 % al 2,8 % en peso.
- 15 • **MgO** (0 a 1 %): este elemento está presente oportunamente (pero no obligatoriamente). En referencia a su eficacia, cuando está presente, generalmente tiene que estar presente a niveles de al menos 100 ppm. Dicho de otro modo, el MgO "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 1 %. De manera ventajosa, está presente a un nivel en el intervalo de 0,2 a 1 %. Al igual que el  $\text{ZnO}$ , este elemento disminuye la viscosidad a alta temperatura y tiene menos impacto en la desvitrificación. También está presente en la solución sólida de cuarzo- $\beta$ , pero aumenta el CET de la vitrocerámica de manera muy significativa. Por eso su contenido no debe superar el 1 %.
- 20 • **TiO<sub>2</sub>** (2 % a 4 %) y **ZrO<sub>2</sub>** (1 % a 2 %): estos elementos permiten la nucleación del vidrio y la formación de una vitrocerámica transparente. La presencia conjunta de estos dos elementos sirve para optimizar la nucleación. Un contenido demasiado elevado de  $\text{TiO}_2$  dificulta la obtención de una vitrocerámica transparente. Un contenido demasiado grande de  $\text{ZrO}_2$  conduce a una desvitrificación inaceptable.
- 25 • **BaO** (2 % a 3 %), **SrO** (0 a 3 %), **CaO** (0 a 1 %), **Na<sub>2</sub>O** (0 a 1 %) y **K<sub>2</sub>O** (0 a 1 %):  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  están opcionalmente presentes. Para tener efecto, cada uno de dichos elementos, cuando está presente, está generalmente presente en niveles de al menos 100 ppm. Dicho de otra manera,  $\text{SrO}$  "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 3 % (véase, no obstante, más adelante);  $\text{CaO}$  "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 1 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 1 %; y  $\text{K}_2\text{O}$  "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 1 %. Estos elementos permanecen en el vidrio residual después de la cristalización.
- 30 Disminuyen la viscosidad del vidrio a alta temperatura, facilitan la disolución del  $\text{ZrO}_2$  y limitan la desvitrificación en mullita, sin embargo, aumentan el CTE de las vitrocerámicas. Es por ello que la suma de estos elementos debe ser igual o menor al 6 % ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{CaO} \leq 6$  %). En el estrecho intervalo de composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud, la suma de estos elementos es, de manera ventajosa, inferior al 4 % ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{CaO} < 4$  %). De manera ventajosa, también en referencia al valor CTE, la suma de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  está dentro del intervalo 0-1 %, de hecho, menos del 1 % ( $0 \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 1$ , de hecho  $0 \leq \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 1$ ).

[0014] Puede observarse que el  $\text{SrO}$  generalmente no está presente como materia prima añadida, en la medida en que es un material caro. En tal contenido ( $\text{SrO}$  no presente como materia prima añadida), si  $\text{SrO}$  está presente, lo está solo en forma de trazas inevitables (<100 partes por millón (ppm)) aportadas como impureza en al menos una de las materias primas o en los desperdicios de vidrio (cullet) utilizados.

- 55 • **Agentes de afinado:** la composición de las vitrocerámicas incluye, de manera ventajosa, al menos un agente de afinado que comprende  $\text{SnO}_2$ . Dicho al menos un agente de afinado está presente en una cantidad que es eficaz (para realizar el afinado química) y, de manera convencional, no supera el 2 % en peso. Por tanto, generalmente está presente en el intervalo de 0,05 % a 2 % en peso.

De manera particularmente oportuna, por razones ambientales (véase arriba), el afinado se obtiene utilizando  $\text{SnO}_2$  - generalmente en el intervalo de 0,05 % a 0,6 %, preferiblemente en el intervalo de 0,15 % a 0,4 % en peso de  $\text{SnO}_2$  - dentro de la composición de la vitrocerámica de la presente solicitud que no contiene ni  $\text{As}_2\text{O}_3$  ni  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , o que contiene solo trazas inevitables de al menos uno de estos compuestos tóxicos ( $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 < 1000$  ppm) (se recuerda incidentalmente en este punto que dicho afinado se ve facilitado por la baja viscosidad a alta temperatura del vidrio precursor (debido a la presencia de cantidades considerables de  $\text{ZnO}$  en sustitución del  $\text{Li}_2\text{O}$ )). Si están presentes trazas de al menos uno de estos compuestos ( $\text{As}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), es como una sustancia contaminante; esto puede deberse, por ejemplo, a la presencia de materiales reciclados del tipo cullet (derivados de vitrocerámicas

antiguas depuradas con estos compuestos) en la carga de materias primas vitrificables. En tales circunstancias, no se excluye la co-presencia de al menos otro agente de afinado, tal como CeO<sub>2</sub>, un cloruro y/o un fluoruro, pero, preferiblemente, SnO<sub>2</sub> está presente como único agente de afinado.

5 Para lo que pueda servir, cabe observar que el afinado se facilita independientemente de la naturaleza exacta del al menos un agente de afinado presente, y que la ausencia de una cantidad efectiva de agente(s) químico(s) de afinado, o incluso la ausencia de cualquier agente químico de afinado, no debe descartarse por completo: puede, entonces, realizarse el afinado térmico. Sin embargo, esta variante no excluida no se prefiere en absoluto.

• **Agentes colorantes:** la composición de las vitrocerámicas incluye, de manera ventajosa, al menos un colorante.

10 Se ha mencionado anteriormente que en el contexto de las placas de cocción es apropiado enmascarar los elementos dispuestos debajo de dicha placa de cocción. Dicho al menos un agente colorante está presente en una cantidad eficaz (generalmente al menos un 0,01 % en peso); convencionalmente está presente como máximo en un 2 % en peso o, de hecho, como máximo en un 1 % en peso. Dicho al menos un agente colorante se selecciona convencionalmente entre óxidos de elementos de transición (por ejemplo, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (véase más adelante), NiO, ...) y de tierras raras (por ejemplo, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...). De manera preferida, se usa óxido de vanadio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ya que dicho óxido de vanadio conduce a una baja absorción de infrarrojos en el vidrio, lo que es ventajoso para la fusión. La absorción en el visible que posibilita se genera durante el tratamiento de ceramización (durante el cual se reduce parcialmente). Es particularmente ventajoso combinar el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con otros agentes colorantes como Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (véase más adelante), ya que eso permite modular la transmisión. Los inventores han observado que al reducir el contenido de Li<sub>2</sub>O, se necesitan menores cantidades de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para obtener la misma coloración de la vitrocerámica, lo que también es ventajoso desde el punto de vista del coste (ya que el V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es un elemento bastante caro). Con referencia a los requisitos establecidos a continuación, para un espesor de 4 mm:

- tener una transmisión integrada (TL) inferior al 10 %; preferiblemente inferior al 4 %,
- manteniendo la transmisión:

25 a 625 nm (T<sub>625nm</sub>) superior al 1 %, lo que permite el paso de la luz con fines de visualización desde un LED que emite en rojo y se coloca debajo de la placa (placa de cocción);

- a 950 nm (T<sub>950nm</sub>), comprendido entre el 50 % y el 75 %, lo que permite utilizar controles táctiles electrónicos infrarrojos que emiten y reciben en esta longitud de onda; y

30 • a 1600 nm (T<sub>1600nm</sub>), situado en el intervalo de 50 % a 75 %, lo que proporciona un buen rendimiento de calentamiento para la placa (placa de cocción) sin un calentamiento peligroso de los materiales colocados en las proximidades de la placa (placa de cocción),

Se ha constatado que la combinación especificada a continuación (% en peso de la composición total) para agentes colorantes es particularmente ventajosa:

|    |                                |                 |
|----|--------------------------------|-----------------|
| 35 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,005 % a 0,2 % |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01 % a 0,32 % |
|    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 % a 0,1 %     |
|    | CoO                            | 0 % a 0,1 %     |

40 Con referencia a los mismos requisitos, se ha constatado que las combinaciones especificadas a continuación (% en peso con respecto a la composición total) para agentes colorantes son más particularmente ventajosas:

|    |                                |   |
|----|--------------------------------|---|
| 45 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,01 % a 0,2 % (y preferiblemente 0,015 % a 0,1 %)  |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01 % a 0,32 % (y preferiblemente 0,07 % a 0,25 %) |
|    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01 % a 0,04 %                                     |

(entendiéndose que los intervalos preferidos indicados no deben considerarse obligatoriamente, sino solo de manera ventajosa, en conjunto).

50 Entre los agentes colorantes, el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ocupa un lugar especial. Tiene un efecto sobre el color y, de hecho, a menudo está presente, en una cantidad menor o mayor, como impureza (por ejemplo, procedente de las materias primas). Sin embargo, no se excluye añadir algo de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ajustar el color. Su presencia aceptable "en gran cantidad" en la composición de vitrocerámicas de la presente solicitud permite utilizar materias primas que son menos puras y, por tanto, a menudo menos costosas.

55 Los componentes identificados anteriormente que intervienen, o que pueden intervenir, en la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, SrO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, agente(s) de afinado (que comprende(n) SnO<sub>2</sub>) y agente(s) colorante(s)) pueden representar de hecho 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 baja cantidad (generalmente menor o igual al 3 % en peso) y no afecte sustancialmente a las propiedades de las vitrocerámicas. En particular, los siguientes compuestos pueden estar presentes, en un contenido total menor o igual al 3 % en peso, estando cada uno de ellos presente en un contenido total menor o igual al 2 % en peso: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> y MoO<sub>3</sub>.

65 Los componentes identificados anteriormente que intervienen, o que pueden intervenir, en la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaO, SrO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O,

agente(s) de afinado (que comprende(n)  $\text{SnO}_2$ ), y agente(s) colorante(s)), representan así al menos el 97 % en peso, o de hecho al menos el 98 % en peso, o de hecho al menos el 99 % en peso, o incluso el 100 % en peso (véase arriba) de la composición de vitrocerámicas de la presente solicitud.

5 Las vitrocerámicas de la presente solicitud contienen, por tanto,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{MgO}$  como componentes esenciales para la solución sólida de cuarzo- $\beta$  (véase más adelante). Esta solución sólida de cuarzo- $\beta$  representa la principal fase cristalina. Esta solución sólida de cuarzo- $\beta$  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 (normalmente menos de 70 nm), lo que permite que las vitrocerámicas sean transparentes (transmisión integrada  $\geq 1$  % y difusión  $< 2$  %).

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

15 En un segundo aspecto, la presente solicitud proporciona artículos que están constituidos, al menos en parte, por una vitrocerámica de la presente solicitud tal como se ha descrito anteriormente. De manera opcional, dichos artículos están constituidos en su totalidad por la vitrocerámica de la presente solicitud. Dichos artículos consisten, de manera ventajosa, en placas de cocción que, *a priori*, están coloreadas en (véase más arriba). Sin embargo, esa no es la única aplicación para la que se pueden utilizar. También pueden constituir el material componente de utensilios de cocina, placas de horno microondas, ventanas de chimeneas, insertos de chimeneas, puertas de estufas y puertas de hornos (en particular para hornos pirolíticos y catalíticos) y ventanas cortafuegos, que pueden ser de color o no.

25 En su tercer aspecto, la presente solicitud proporciona vidrios de aluminosilicato que son precursores de las vitrocerámicas de la presente solicitud, tal como se ha descrito anteriormente. De manera característica, dichos vidrios presentan una composición que permite obtener dichas vitrocerámicas. Dichos vidrios presentan en general una composición que se corresponde con la composición de dichas vitrocerámicas, pero la correspondencia no es necesariamente completa en la medida en que el experto en la materia sabe bien que los tratamientos térmicos impuestos a los vidrios para la obtención de vitrocerámicas pueden tener algún efecto sobre la composición del material. Los vidrios de la presente solicitud se obtienen de manera convencional fundiendo una carga de materias primas vitrificables (estando presentes las materias primas que los componen en las proporciones adecuadas). No obstante, se puede entender (y no sorprenderá al experto en la materia) que la carga en cuestión puede contener cullet. Dichos vidrios son particularmente interesantes porque presentan:

- 35 • una viscosidad baja a alta temperatura. Se ha indicado anteriormente que dicho vidrio precursor posee una viscosidad baja a alta temperatura:  $T_{30\text{Pa.s}} < 1640$  °C, o incluso  $< 1630$  °C, y posiblemente incluso  $< 1620$  °C,
- asociados de manera ventajosa con interesantes propiedades de desvitrificación, en particular compatibles con la realización de procedimientos de conformado que comprenden laminación, flotación y prensado, es decir, a una temperatura de liquidus baja ( $< 1400$  °C) y una viscosidad de liquidus alta ( $> 200$  Pa.s, o incluso  $> 400$  Pa.s y, preferiblemente,  $> 500$  Pa.s).

45 En otros aspectos, hay que señalar que es posible obtener (a partir de dichos vidrios precursores) las vitrocerámicas de la presente solicitud realizando ciclos de ceramización de corta duración (menos de 3 h), o incluso de muy corta duración ( $< 1$  h), y que la resistividad de dichos vidrios precursores es baja (resistividad inferior a 50  $\Omega \cdot \text{cm}$  a una viscosidad de 30 Pa.s (preferiblemente inferior a 20  $\Omega \cdot \text{cm}$ )).

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, tal como se ha descrito anteriormente.

50 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 cullet (véase arriba)) en condiciones que aseguren la fusión y el afinado en sucesión, seguido de la conformación del vidrio precursor fundido fino (dicha conformación posiblemente se realiza mediante laminación, prensado o flotación), seguido de un tratamiento térmico de ceramización (o cristalización) del vidrio precursor fundido afinado conformado. El tratamiento térmico de ceramización generalmente comprende dos pasos: un paso de nucleación y otro paso de crecimiento de cristales de la solución sólida de cuarzo- $\beta$ . La nucleación tiene lugar generalmente 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 uno de estos pasos, se puede mencionar, de manera totalmente no limitativa, de aproximadamente 5 minutos (min) a 60 min para la nucleación y aproximadamente 5 min a 30 min para el crecimiento de cristales. El experto en la materia sabe optimizar las temperaturas y las duraciones de estos dos pasos en función de la composición de los vidrios precursores (en referencia más particularmente a la transparencia pretendida).

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

- fundir una carga de materias primas vitrificables, seguido del afinado del vidrio fundido resultante (véase arriba);
- enfriar el vidrio fundido fino resultante y, al mismo tiempo, darle la forma deseada para el artículo pretendido; y
- aplicar un tratamiento térmico de ceramización a dicho vidrio conformado.

5 Conviene recordar la principal ventaja del vidrio precursor de la presente solicitud: dichos vidrios presentan una viscosidad baja a alta temperatura que permite fundirlos y clarificarlos (en particular con  $\text{SnO}_2$ ) en condiciones optimizadas.

10 Los dos pasos sucesivos de obtener un vidrio afinado conformado (precursor de la vitrocerámica) y ceramizar dicho vidrio afinado conformado pueden realizarse inmediatamente uno tras otro, o pueden estar espaciados en el tiempo (en un solo sitio o en diferentes sitios).

15 De manera característica, la carga de materias primas vitrificables tiene una composición que permite obtener una vitrocerámica de la presente solicitud, teniendo así la composición en peso especificada anteriormente (incluyendo, de manera ventajosa,  $\text{SnO}_2$  como agente de afinado (en ausencia de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), preferiblemente como agente de afinado único). La ceramización realizada sobre el vidrio obtenido a partir de tal carga es completamente convencional. Se ha mencionado anteriormente que dicha ceramización se puede obtener en un periodo de tiempo corto ( $< 3$  h), o incluso en un periodo de tiempo muy corto ( $< 1$  h).

20 En el contexto de la preparación de un artículo, como una placa de cocción, el vidrio precursor se corta después de darle forma y antes de someterlo al tratamiento de ceramización (ciclo de ceramización). Por lo general, también tiene bordes, formas redondeadas y está decorado. Tales pasos de formación y decoración se pueden realizar antes o después del tratamiento térmico de ceramización. A modo de ejemplo, la decoración se puede realizar mediante serigrafía.

25 La presente solicitud se ilustra a continuación mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos

### 30 Ejemplos

- Para producir lotes de 1 kilogramo (kg) de precursor de vidrio, las materias primas, en las proporciones especificadas en la primera parte de las siguientes Tablas 1 (1-A y 1-B) y 2 (proporciones expresadas (% en peso de) óxidos), se mezclaron cuidadosamente.

35 Las Tablas 1-A' y 1-B' muestran dichas proporciones de óxidos expresadas en porcentajes molares.

Las mezclas se colocaron para su fusión en crisoles de platino. Los crisoles que contenían dichas mezclas se colocaron luego en un horno precalentado a  $1550$  °C. Fueron sometidos en el mismo a un ciclo de fusión del siguiente tipo:

- aumento de temperatura de  $1550$  °C a  $1670$  °C en 1 h;
- temperatura mantenida a  $1670$  °C durante 5 h 30.

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

- Las propiedades de los vidrios resultantes se indican en la segunda parte de las siguientes Tablas 1 (1-A y 1-B) y 2.

50 Las viscosidades se midieron utilizando un viscosímetro rotacional (Gero).

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

55 La resistividad ( $\rho$ ) del vidrio se midió a alta temperatura, en un espesor de 1 centímetro (cm) de vidrio fundido, utilizando un puente RLC de 4 puntos de contacto. Las tablas indican la resistividad ( $\rho_{30\text{ Pa.s}}$ ) medida a la temperatura a la que la viscosidad era 30 Pa.s.

60  $T_{\text{liq}}$  (°C) es la temperatura de liquidus. En realidad, el liquidus viene dado por un intervalo de temperaturas y viscosidades: 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.

Las características de desvitrificación (temperaturas de liquidus bajas y altas) se determinaron de la siguiente manera. Se sometieron muestras de vidrio de  $0,5$  centímetros cúbicos ( $\text{cm}^3$ ) al siguiente tratamiento térmico:

65

## ES 2 874 810 T3

- colocar en un horno precalentado a 1430 °C;
- mantener esta temperatura durante 30 min;
- bajar a la temperatura de prueba, T, a una velocidad de 10 °C/min;
- mantener esta temperatura durante 17 h; y
- enfriar las muestras.

5

Los cristales presentes, si los hubiera, se observaron mediante microscopía óptica.

- El ciclo de ceramización realizado fue el siguiente:

10

- aumento rápido de la temperatura hasta 500 °C;
- aumento de temperatura de 500 °C a 650 °C a una velocidad de calentamiento de 23 °C/min;
- aumento de temperatura de 650 °C a 820 °C a una velocidad de calentamiento de 6,7 °C/min;
- aumento de temperatura de 820 °C a la temperatura máxima (especificada) (ceramización) T<sub>max</sub> a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min;
- mantener esta temperatura T<sub>max</sub> durante 7 min;
- enfriar hasta 850 °C a 35 °C/min; y
- enfriamiento a temperatura ambiente en función de la inercia del horno.

15

20

Para ciertos ejemplos (ejemplos 1 a 4) se dan los resultados obtenidos al final de dos tratamientos de ceramización diferentes (Ceram 1 y Ceram 2, que difieren en el valor de su T<sub>max</sub>).

- Las propiedades de las vitrocerámicas obtenidas se indican en las últimas partes de las siguientes Tablas 1 (1-A y 1-B) y 2.

25

Los coeficientes de expansión térmica desde la temperatura ambiente (25 °C) a 700 °C (CTE<sub>25-700°C</sub>) se midieron en muestras de vitrocerámica en forma de barra con un dilatómetro de alta temperatura (DIL 402C, Netzsch) a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

30

El aspecto de las muestras (transparencia, color) se indica en la tabla de resultados.

Estas vitrocerámicas contienen una solución sólida de cuarzo-β como fase cristalina principal (según verificado por difracción de rayos X). Por tanto, el ejemplo 6 contiene un 95 % (en peso) de solución sólida de cuarzo-β (con respecto a la fracción cristalizada total), teniendo los cristales de cuarzo-β un tamaño medio de 35 nm. Los porcentajes de solución sólida de cuarzo-β y el tamaño medio de los cristales se determinaron mediante el procedimiento de Rietveld.

35

Las mediciones de transmisión total (TL) y de difusión se realizaron a 4 mm con un espectrofotómetro Varian (modelo Cary 500 Scan), equipado con una esfera integradora. Sobre la base de esas mediciones, la transmisión integrada (TL (%)) en el intervalo visible (entre 380 y 780 nm) y el porcentaje de difusión (Difusión (%)) se calcularon utilizando la norma ASTM D 1003-13 (con iluminante D65 y observador de 2 °). Los valores de transmisión (a 625 nm (T<sub>625nm</sub>), a 950 nm (T<sub>950nm</sub>), a 1600 nm (T<sub>1600nm</sub>)) también se especifican para algunas muestras.

40

- Los ejemplos 1 a 7 (Tabla 1-A (1-A') y 1-B (1-B')) ilustran la presente solicitud. Se prefieren los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo 6 (optimización del ejemplo 4 para la viscosidad en liquidus) y 7 (optimización del ejemplo 4 para las propiedades de CTE y desvitrificación). El ejemplo 6 es el más particularmente preferido.

45

Los ejemplos 1 a 5 se refieren a vidrios y vitrocerámicas de composiciones similares con contenidos progresivamente variables de Li<sub>2</sub>O y ZnO. Esto puede verse más claramente considerando las Tablas 1-A' y 1-B' que expresan las composiciones como porcentajes molares. Los vidrios en cuestión tienen valores de T<sub>30Pa.s</sub> que disminuyen progresivamente.

50

Los Ejemplos A a D (Tabla 2) son ejemplos comparativos.

55

En los ejemplos A y B, los contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de ZnO se encuentran fuera de los intervalos dados. Los CTE de las vitrocerámicas son demasiado elevados. El vidrio precursor del ejemplo B presenta desvitrificación en mullita, lo que no es favorable.

60

En el ejemplo C, el contenido de MgO es demasiado alto. En consecuencia, el CTE de la vitrocerámica es demasiado alto. Los contenidos de SiO<sub>2</sub> y BaO también se encuentran fuera del intervalo dado.

En el ejemplo D, el contenido de MgO es demasiado alto. En consecuencia, el CET de la vitrocerámica es inaceptable.

65

ES 2 874 810 T3

Tabla 1-A

| Ejemplos (% en peso)   | 1                      | 2                      | 3                      | 4                      |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| SiO <sub>2</sub>   | 65,20                  | 65,09                  | 64,99                  | 64,77                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 20,58                  | 20,55                  | 20,51                  | 20,45                  |
| Li <sub>2</sub> O  | 3,60                   | 3,50                   | 3,40                   | 3,20                   |
| MgO  | 0,37                   | 0,37                   | 0,37                   | 0,37                   |
| ZnO  | 1,77                   | 2,03                   | 2,28                   | 2,79                   |
| BaO  | 2,46                   | 2,45                   | 2,45                   | 2,44                   |
| CaO  | 0,45                   | 0,45                   | 0,45                   | 0,45                   |
| TiO <sub>2</sub>   | 2,96                   | 2,95                   | 2,95                   | 2,94                   |
| ZrO <sub>2</sub>   | 1,30                   | 1,30                   | 1,29                   | 1,29                   |
| Na <sub>2</sub> O  | 0,60                   | 0,60                   | 0,60                   | 0,60                   |
| K <sub>2</sub> O   | 0,22                   | 0,22                   | 0,22                   | 0,22                   |
| SnO <sub>2</sub>   | 0,30                   | 0,30                   | 0,30                   | 0,30                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 0,13                   | 0,13                   | 0,13                   | 0,12                   |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                    | 0,04                   | 0,04                   | 0,04                   | 0,04                   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 0,02                   | 0,02                   | 0,02                   | 0,02                   |
| Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+BaO+ SrO +CaO                 | 3,73                   | 3,72                   | 3,72                   | 3,71                   |
| <b>Propiedades del vidrio</b>                                    |                        |                        |                        |                        |
| T <sub>30Pa.s</sub> (°C)   | 1617                   | 1612                   | 1608                   | 1604                   |
| ρ <sub>300P</sub> (Ω.cm)   | 3,3                    | 3,8                    | 4                      | 4,3                    |
| T <sub>liq</sub> (°C)  | 1283-1308              | 1323-1345              | 1322-1346              | 1320-1336              |
| Viscosidad en T <sub>liq</sub> (Pa.s)                            | 990-1460               | 570-780                | 530-750                | 600-760                |
| Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus | espinela               | espinela               | espinela               | espinela               |
| <b>Propiedades de la vitrocerámica</b>                           |                        |                        |                        |                        |
| Ceram 1: Tmax (°C)   | 930                    | 920                    | 930                    | 930                    |
| Apecto   | transparente coloreada | transparente coloreada | transparente coloreada | transparente coloreada |
| CTE <sub>25-300°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )     | 1,0                    | 2,1                    | 1,5                    | 2,0                    |
| Ceram 2: Tmax (°C)   |                        |                        | 920                    | 920                    |
| TL (%)   |                        |                        | 2,9                    | 2,2                    |
| Difusión (%)   |                        |                        | 0,4                    | 0,6                    |
| T <sub>625nm</sub> (%)   |                        |                        | 7,9                    | 6,2                    |

Tabla 1-A'

| Ejemplos (% en moles)          | 1           | 2           | 3           | 4           |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 71,14       | 71,14       | 71,14       | 71,14       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,23       | 13,23       | 13,23       | 13,23       |
| Li <sub>2</sub> O              | <b>7,91</b> | <b>7,70</b> | <b>7,49</b> | <b>7,07</b> |
| MgO                            | 0,60        | 0,60        | 0,60        | 0,60        |

(continuación)

|                                |             |             |             |             |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ZnO                            | <b>1,43</b> | <b>1,64</b> | <b>1,84</b> | <b>2,26</b> |
| BaO                            | 1,05        | 1,05        | 1,05        | 1,05        |
| CaO                            | 0,53        | 0,53        | 0,53        | 0,53        |
| TiO <sub>2</sub>               | 2,43        | 2,43        | 2,43        | 2,43        |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,69        | 0,69        | 0,69        | 0,69        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,63        | 0,63        | 0,64        | 0,64        |
| K <sub>2</sub> O               | 0,15        | 0,15        | 0,15        | 0,15        |
| SnO <sub>2</sub>               | 0,13        | 0,13        | 0,13        | 0,13        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,05        | 0,05        | 0,05        | 0,05        |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,02        | 0,02        | 0,02        | 0,02        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01        | 0,01        | 0,01        | 0,01        |

Tabla 1-B

| <b>Ejemplos (% en peso)</b>                                      | <b>5</b>                  | <b>6</b>                  | <b>7</b>                  |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| SiO <sub>2</sub>   | 64,56                     | 65,67                     | 66,44                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 20,38                     | 19,67                     | 19,08                     |
| Li <sub>2</sub> O  | 3,00                      | 3,20                      | 3,21                      |
| MgO  | 0,37                      | 0,38                      | 0,30                      |
| ZnO  | 3,30                      | 2,57                      | 2,35                      |
| BaO  | 2,43                      | 2,44                      | 2,44                      |
| CaO  | 0,45                      | 0,45                      | 0,45                      |
| TiO <sub>2</sub>   | 2,93                      | 2,75                      | 2,58                      |
| ZrO <sub>2</sub>   | 1,29                      | 1,57                      | 1,85                      |
| Na <sub>2</sub> O  | 0,59                      | 0,60                      | 0,60                      |
| K <sub>2</sub> O   | 0,22                      | 0,22                      | 0,22                      |
| SnO <sub>2</sub>   | 0,30                      | 0,30                      | 0,30                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 0,12                      | 0,12                      | 0,12                      |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                    | 0,04                      | 0,04                      | 0,04                      |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 0,02                      | 0,02                      | 0,02                      |
| <i>Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+BaO+ SrO +CaO</i>              | 3,69                      | 3,71                      | 3,71                      |
| <b>Propiedades del vidrio</b>                                    |                           |                           |                           |
| T <sub>30Pa.s</sub> (°C)   | 1601                      | 1617                      | 1633                      |
| ρ <sub>300P</sub> (Ω.cm)   | 5,2                       | 4,5                       | 4,6                       |
| T <sub>liq</sub> (°C)  | 1350-1360                 | 1314-1331                 | 1350-1360                 |
| Viscosidad en T <sub>liq</sub> (Pa.s)                            | 410-480                   | 730-950                   | 580-670                   |
| Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus | espinela                  | espinela                  | zircón                    |
| <b>Propiedades de la vitrocerámica</b>                           |                           |                           |                           |
| T <sub>max</sub> (°C)  | 930                       | 930                       | 930                       |
| Apecto   | transparente<br>coloreada | transparente<br>coloreada | transparente<br>coloreada |

ES 2 874 810 T3

|  |     |     |      |
|--|-----|-----|------|
| CTE <sub>25-300°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> ) | 2,5 | 1,5 | 0,0  |
| Ceram 2: Tmax (°C)   |     | 2,6 | 7,7  |
| Difusión (%)   |     | 0,4 | 1,0  |
| T <sub>625nm</sub> (%)                                       |     | 7,7 | 18,6 |
| T <sub>950nm</sub> (%)                                       |     | 64  |      |
| T <sub>1600nm</sub> (%)                                      |     | 68  |      |

Tabla 1-B'

| Ejemplos (% en peso)           | 5     | 6     | 7     |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 71,14 | 71,90 | 72,61 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,23 | 12,69 | 12,29 |
| Li <sub>2</sub> O              | 6,65  | 7,05  | 7,05  |
| MgO                            | 0,60  | 0,62  | 0,49  |
| ZnO                            | 2,68  | 2,07  | 1,89  |
| BaO                            | 1,05  | 1,05  | 1,05  |
| CaO                            | 0,53  | 0,52  | 0,52  |
| TiO <sub>2</sub>               | 2,43  | 2,27  | 2,12  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0,69  | 0,84  | 0,99  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,64  | 0,63  | 0,63  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,15  | 0,15  | 0,15  |
| SnO <sub>2</sub>               | 0,13  | 0,13  | 0,13  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,05  | 0,05  | 0,05  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,02  | 0,02  | 0,02  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01  | 0,01  | 0,01  |

Tabla 2

| Ejemplos comparativos (% en peso) | A     | B     | C     | D     |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                  | 65,58 | 65,78 | 66,99 | 65,06 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 20,70 | 20,77 | 20,01 | 20,54 |
| Li <sub>2</sub> O                 | 3,30  | 3,00  | 3,00  | 3,00  |
| MgO                               | 0,37  | 0,37  | 1,30  | 1,18  |
| ZnO                               | 1,53  | 1,53  | 1,70  | 1,76  |
| BaO                               | 2,47  | 2,48  | 1,80  | 2,45  |
| CaO                               | 0,45  | 0,45  |       | 0,45  |
| TiO <sub>2</sub>                  | 2,98  | 2,99  | 3,01  | 2,95  |
| ZrO <sub>2</sub>                  | 1,31  | 1,31  | 1,40  | 1,30  |
| Na <sub>2</sub> O                 | 0,60  | 0,61  | 0,20  | 0,60  |
| K <sub>2</sub> O                  | 0,22  | 0,22  | 0,10  | 0,22  |
| SnO <sub>2</sub>                  | 0,30  | 0,30  | 0,30  | 0,30  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 0,13  | 0,13  | 0,13  | 0,13  |

ES 2 874 810 T3

(continuación)

|  |                        |                        |                        |                        |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                    | 0,04                   | 0,04                   | 0,04                   | 0,04                   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 0,02                   | 0,02                   | 0,02                   | 0,02                   |
| Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+BaO+ SrO +CaO                 | 3,74                   | 3,76                   | 2,1                    | 3,72                   |
| <b>Propiedades del vidrio</b>                                    |                        |                        |                        |                        |
| T <sub>30Pa.s</sub> (°C)   | 1627                   | 1635                   | 1618                   | -                      |
| ρ <sub>300P</sub> (Ω.cm)   | 3,9                    | 4,8                    | 5,1                    |                        |
| T <sub>liq</sub> (° C)   | 1310-1326              | 1334-1354              |                        |                        |
| Viscosidad en T <sub>liq</sub> (Pa.s)                            | 910-1170               | 670-900                | -                      | -                      |
| Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus | espinela               | mullita                | -                      | -                      |
| <b>Propiedades de la vitrocerámica</b>                           |                        |                        |                        |                        |
| Tmax (°C)  | 930                    | 930                    | 920                    | 930                    |
| Aspecto  | transparente coloreada | transparente coloreada | transparente coloreada | transparente coloreada |
| CTE <sub>25-300°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )     | 3,6                    | 5,1                    | 7,2                    | 9,1                    |

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Vitrocerámica transparente de tipo aluminosilicato de litio que contiene una solución sólida de cuarzo- $\beta$  como fase cristalina principal, cuya composición, exenta de óxido de arsénico y óxido de antimonio, salvo trazas inevitables, expresada en porcentajes en peso de óxidos, comprende:
- 10 64,5 % a 66,5 % de  $\text{SiO}_2$ ;  
19,0 % a 20,6 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
3,0 % a 3,6 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ ;  
0 a 1 % de  $\text{MgO}$ ;  
1,7 % a 3,4 % de  $\text{ZnO}$ ;  
2 % a 3 % de  $\text{BaO}$ ;  
0 a 3 % de  $\text{SrO}$ ;
- 15 0 a 1 % de  $\text{CaO}$ ;  
2 % a 4 % de  $\text{TiO}_2$ ;  
1 % a 2 % de  $\text{ZrO}_2$ ;  
0 a 1 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ;  
0 a 1 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ;
- 20 con  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{CaO} \leq 6 \%$ ;  
opcionalmente hasta un 2 % de al menos un agente de afinado que comprende  $\text{SnO}_2$ ; y  
opcionalmente hasta un 2 % de al menos un colorante.
- 25 2. Vitrocerámica según la reivindicación 1, cuya composición comprende del 3,1 % al 3,5 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ .
- 30 3. Vitrocerámica según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, cuya composición comprende del 1,7 % al 2,8 % de  $\text{ZnO}$ .
- 35 4. La vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya composición comprende del 0,01 al 1 % de  $\text{MgO}$ .
- 40 5. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuya composición comprende de 0,05 % a 0,6 % de  $\text{SnO}_2$ , de manera ventajosa, de 0,15 a 0,4 % de  $\text{SnO}_2$ .
- 45 6. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuya composición comprende  $\text{V}_2\text{O}_5$  como agente colorante, solo o mezclado con al menos otro agente colorante seleccionado de entre  $\text{CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- 50 7. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que presenta un coeficiente de expansión térmica  $\text{CTE}_{25-700\text{ }^\circ\text{C}}$  comprendido en el intervalo de  $\pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .
- 55 8. Artículo constituido al menos en parte por una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que consiste, en particular, en una placa de cocción.
- 60 9. Vidrio de aluminosilicato de litio, precursor de una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuya composición permite obtener una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
10. Vidrio según la reivindicación 9, que presenta una viscosidad de 30 Pa.s a menos de 1640 °C ( $T_{30\text{Pa.s}} < 1640 \text{ }^\circ\text{C}$ ), de manera ventajosa, a menos de 1630 °C ( $T_{30\text{Pa.s}} < 1630 \text{ }^\circ\text{C}$ ), de manera muy ventajosa, a menos de 1620 °C ( $T_{30\text{Pa.s}} < 1620 \text{ }^\circ\text{C}$ ); así como, de manera ventajosa, una temperatura de liquidus inferior a 1400 °C, y una viscosidad en liquidus de más de 200 Pa.s.
11. Procedimiento de preparación de un artículo según la reivindicación 8, que comprende sucesivamente:
- fundir una carga de materias primas vitrificables, seguido del afinado del vidrio fundido resultante;
  - enfriar el vidrio fundido afinado resultante y, al mismo tiempo, darle la forma deseada para el artículo pretendido; y
  - aplicar un tratamiento térmico de ceramización a dicho vidrio conformado;
- caracterizado por que** dicha carga tiene una composición que permite obtener una vitrocerámica que presenta la composición en peso indicada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** dicha carga de materias primas vitrificables, exenta de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , salvo trazas inevitables, contiene  $\text{SnO}_2$  como agente de afinado, de manera ventajosa, del 0,05 % al 0,06 % de  $\text{SnO}_2$ .