

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 874 808**

51 Int. Cl.:

C03C 3/085 (2006.01)

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/EP2018/064909**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.12.2018** **WO18224554**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2018** **E 18727846 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.04.2021** **EP 3634918**

54 Título: **Vitrocerámicas transparentes de cuarzo beta con bajo contenido de litio**

30 Prioridad:

07.06.2017 FR 1755049

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 JACQUELINE MONIQUE;
OGIER, THIPHAINÉ y
LEHUEDE, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

ANGOLOTI BENAVIDES, Joaquín

ES 2 874 808 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 transparentes de cuarzo beta con bajo contenido de litio

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

- vitrocerámicas transparentes que contienen una solución sólida de cuarzo- β como fase cristalina principal y una composición con un bajo contenido de litio;
- 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- 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 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. 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.

30 Dependiendo de los medios de calentamiento asociados a las placas de cocción utilizadas (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, presentan un CTE que generalmente se encuentra en el intervalo de $-10 \cdot 10^{-7}$ por Kelvin (K^{-1}) a $+10 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Las placas de cocción utilizadas con calentadores de inducción están sujetas a temperaturas más bajas (como máximo alrededor de 400 °C). También ha aparecido recientemente una nueva generación de inductores que utilizan sensores infrarrojos. Estos sensores permiten controlar mejor la temperatura de las placas de cocción y no superar los 300 °C. Las placas de cocción utilizadas con calentadores de inducción están, por tanto, sometidas a choques térmicos menos violentos; por consiguiente, el CTE de dichas placas de cocción puede ser mayor.

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.

50 El litio es uno de los principales componentes de las vitrocerámicas (de tipo aluminosilicato de litio (LAS) que contienen una solución sólida de cuarzo- β como fase cristalina principal). En la actualidad, el litio está presente en la composición de las 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- β y como fundente para el vidrio. En la actualidad, el suministro de litio es menos fiable de lo que venía siendo. 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.

60 Por tanto, los inventores han buscado composiciones vitrocerámicas que muestren un alto rendimiento con un bajo contenido de litio. Como resultado de su investigación, han encontrado composiciones con contenidos de litio considerablemente reducidos en comparación con los de las vitrocerámicas existentes (véase más adelante).

65 En el estado de la técnica ya se han descrito vitrocerámicas con diversas composiciones con contenidos bajos de litio. Por lo tanto:

- para los vidrios de aluminosilicato que no contienen litio, sino que presentan un alto contenido de zinc, se sabe que es posible obtener vitrocerámicas que contienen una solución sólida de cuarzo- β 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 solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2016/0174301 describe vidrios que presentan valores de CTE bajos ($CTE_{20-300^{\circ}C} < 30 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), que pueden ser materiales adecuados para la fabricación de placas de cocción por inducción. Dichos vidrios no contienen álcalis en su composición. En consecuencia, son bastante difíciles de fundir: en primer lugar, tienen altas viscosidades a alta temperatura y, en segundo lugar, tienen altas resistividades eléctricas, por lo que se necesitan voltajes muy altos para procesarlos en un horno calentado eléctricamente. Dichos vidrios pueden colorearse con óxidos de elementos de transición, pero la presencia de tales agentes colorantes en esos vidrios puede dificultar su fusión, debido a la absorción de radiación infrarroja;
- la solicitud de patente WO 2005/010574 describe dispositivos ópticos que comprenden microlentes. Una parte de los dispositivos está hecha de vidrio cristalizado y la composición descrita es amplia. El CTE considerado es CTE de -40 a $80^{\circ}C$. Las enseñanzas de dicho documento del estado de la técnica se desvían del contexto de la presente solicitud;
- la solicitud de patente WO 2015/166183 (correspondiente a la solicitud de patente n.º FR 3 020 359) describe placas de vidrio parcialmente cristalizado que son opcionalmente transparentes y preferiblemente no coloreadas con valores $CTE_{20-300^{\circ}C}$ que se encuentran en el intervalo $20 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ a $40 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Ese documento no contiene datos que demuestren que es posible obtener materiales que tengan tanto las composiciones indicadas como valores de $CTE_{20-300^{\circ}C}$ por debajo de $20 \cdot 10^{-7} K^{-1}$; este documento tampoco contiene datos sobre la viscosidad a alta temperatura. Las composiciones descritas son muy amplias; pueden contener de 1% a 2% , de manera ventajosa de $1,2\%$ a $1,8\%$, preferiblemente como máximo $1,5\%$ en peso de Li_2O ;
- la patente de Estados Unidos n.º 9 446 982 describe vitrocerámicas transparentes coloreadas que contienen una solución sólida de cuarzo- β como fase cristalina principal y que presentan un contenido de litio (expresado como Li_2O) en el intervalo de 2% a menos de 3% en peso (al menos 2% en peso, con referencia al control de la cristalización). Para las vitrocerámicas descritas, y las cuestiones técnicas relacionadas con la compatibilidad de dichas vitrocerámicas con su decoración, se desea obtener valores de $CTE_{temperatura ambiente -700^{\circ}C}$ en el intervalo de $10 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ a $25 \cdot 10^{-7} K^{-1}$;
- la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2013/0085058 se refiere al afinado de vidrios como precursores de las vitrocerámicas de tipo aluminosilicato de litio (LAS) y, más específicamente, a evitar el hervido dentro de dichos vidrios (las únicas propiedades especificadas en los ejemplos se refieren a la idoneidad para el afinado). Dichos vidrios no tienen más de 10 partes por millón (ppm) de azufre (S) en su composición. Su composición, que está exenta de As_2O_3 y de Sb_2O_3 , puede contener de 1% a 6% de Li_2O . No contiene elementos colorantes. Las composiciones ejemplificadas no tienen ZnO , y en su mayor parte tienen altos contenidos de Li_2O ($3,5\%$ y 4% en peso);
- la solicitud de patente n.º EP 1 170 262 describe vitrocerámicas transparentes de tipo aluminosilicato de litio (LAS) adecuadas para su uso como elemento de guía de ondas óptico. Las composiciones especificadas son amplias; la mayoría de las composiciones de ejemplo presentan altos contenidos de Li_2O y Al_2O_3 , junto con bajos contenidos de SiO_2 ; y
- la patente de Estados Unidos n.º 9 018 113 describe vitrocerámicas transparentes coloreadas que pueden utilizarse como placas de cocción asociadas con el calentamiento por inducción. Su composición contiene de $1,5\%$ a $4,2\%$ de Li_2O ; las composiciones ejemplificadas presentan altos contenidos de Li_2O ($> 2,9\%$ en peso). No se dan datos sobre la viscosidad a alta temperatura de los vidrios precursores.

En tal contexto, los inventores han investigado la existencia potencial de vitrocerámicas transparentes, cuya composición presenta un bajo contenido de litio (menos del 2% en peso de Li_2O (véase más adelante)) y que resultan totalmente adecuadas para su uso como materiales para fabricar placas de cocción en un contexto de calentamiento por inducción y, más particularmente, en un contexto de calentamiento por inducción utilizando sensores infrarrojos para controlar el calentamiento (como se mencionó anteriormente, la temperatura máxima alcanzada por una placa de cocción en funcionamiento es de aproximadamente $400^{\circ}C$ (para calentamiento por inducción en general) y no supera los $300^{\circ}C$ (para calentamiento por inducción con sensores infrarrojos)). Dichas vitrocerámicas deben cumplir las siguientes especificaciones:

- ser transparentes (incluso si suelen ser muy coloreadas): en el espesor de uso 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 deben tener una transmisión integrada, TL (%) igual o superior al 1% y un porcentaje de difusión inferior al 2% . Las mediciones de transmisión pueden llevarse a cabo, por ejemplo, utilizando un espectrómetro con una esfera integradora. Sobre la base de estas 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°);
- tener un $CTE_{25-300^{\circ}C}$ en el intervalo de $\pm 25 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ($-25 \cdot 10^{-7} K^{-1} \leq CTE \leq + 25 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) y, preferiblemente, en el intervalo de $\pm 20 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ($-20 \cdot 10^{-7} K^{-1} \leq CTE \leq + 20 \cdot 10^{-7} K^{-1}$), de manera que sea aceptable para su uso con medios calentadores por inducción y, más particularmente, medios calentadores por inducción asociados a

sensores infrarrojos (debe entenderse que dicho CTE es inferior o igual a $+ 25 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de manera ventajosa inferior o igual a $+ 20 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de acuerdo con el espíritu de las enseñanzas del estado de la técnica anteriormente mencionadas), y

- tener un vidrio precursor que posee propiedades ventajosas, incluso las mismas propiedades ventajosas que los vidrios precursores de las vitrocerámicas del estado de la técnica con un mayor contenido de Li_2O ; a saber:

dicho vidrio precursor debe tener una temperatura de liquidus baja ($< 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) y una viscosidad en liquidus alta (mayor de 200 Pa.s, de hecho mayor de 400 Pa.s, preferiblemente mayor de 500 Pa.s), para facilitar así la formación; y/o, de manera ventajosa,

dicho vidrio precursor debe poseer una viscosidad baja a alta temperatura ($T_{30\text{Pa.s}} < 1640 \text{ }^\circ\text{C}$), facilitando así el afinado.

En otros aspectos es muy apreciado que dicho vidrio precursor sea capaz de ser transformado en vitrocerámica en un corto periodo de tiempo (< 3 horas (h)) y, preferiblemente, en un periodo de tiempo muy corto (< 1 h), y/o, de manera ventajosa, presentar también una resistividad eléctrica, a una viscosidad de 30 pascal segundos (Pa.s), de menos de 50 ohmios centímetros (Q.cm) (preferiblemente menos de 20 Ω .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, que se requieren oportunamente para el vidrio precursor, no plantea ninguna dificultad particular.

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

Los inventores han determinado que tales vitrocerámicas existen con una composición que, por lo tanto, contiene poco litio (menos del 2 % en peso de Li_2O) y que satisface las especificaciones anteriores. Dichas vitrocerámicas constituyen el primer aspecto de la presente solicitud. De manera característica, estas vitrocerámicas tienen la siguiente composición, exenta de óxido de arsénico y óxido de antimonio, salvo trazas inevitables, expresadas en porcentajes en peso de óxidos:

62 % a 68 % de SiO_2 ;
 17 % a 21 % de Al_2O_3 ;
 1 % a < 2 % de Li_2O ;
 1 % a 4 % de MgO ;
 1 % a 6 % de ZnO ;
 0 a 4 % de BaO ;
 0 a 4 % de SrO ;
 0 a 1 % de CaO ;
 1 % a 5 % de TiO_2 ;
 0 a 2 % de ZrO_2 ;
 0 a 1 % de Na_2O ;
 0 a 1 % de K_2O ;
 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 SnO_2 ; y
 opcionalmente hasta un 2 % de al menos un agente colorante.

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

- **SiO_2** (62 %-68 %): el contenido de SiO_2 (≥ 62 %) 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 68 % en la medida en que cuanto mayor sea el contenido de SiO_2 , mayor será la viscosidad del vidrio a alta temperatura y, por lo tanto, el vidrio será más difícil de fundir.
- **Al_2O_3** (17 %-21 %): la presencia de ZnO y de MgO en las cantidades especificadas (bastante grandes) hace que sea crítico controlar el contenido de Al_2O_3 para limitar los fenómenos de desvitrificación. Cantidades excesivas de Al_2O_3 (> 21 %) hacen que sea más probable que la composición se desvitrifique (en cristales de mullita u otros) (véase el ejemplo comparativo 15), lo que no es deseable. Por el contrario, las cantidades de Al_2O_3 demasiado pequeñas (< 17 %) son desfavorables para la nucleación y la formación de pequeños cristallitos de cuarzo- β . Un contenido de Al_2O_3 en el intervalo de 17,5 % a 19 % (límites incluidos) es ventajoso.
- **Li_2O** (1 % a < 2 %): los inventores han descubierto que es posible obtener vitrocerámicas que satisfagan los requisitos de las especificaciones anteriores limitando el contenido de Li_2O a menos del 2 % (y, por tanto, limitando sustancialmente dicho contenido). De manera ventajosa, dicho contenido es como máximo del 1,9 % ($\leq 1,9$ %). No obstante, la cantidad mínima del 1 % es necesaria para obtener un material transparente, mantener una baja viscosidad a alta temperatura y mantener unas características de desvitrificación satisfactorias. Esta cantidad mínima es, de manera ventajosa, del 1,5 %. Por tanto, un contenido de Li_2O en el intervalo de 1,5 % a 1,9 % (límites incluidos) es lo más particularmente preferido.

- **MgO** (1 % a 4 %) y **ZnO** (1 % a 6 %): los inventores han obtenido el resultado pretendido haciendo uso conjunto de estos dos elementos, en las cantidades especificadas, como sustitutos parciales del Li_2O (presente desde el 1 % a menos del 2 %).

MgO: este elemento disminuye la viscosidad a alta temperatura. Forma parte de la solución sólida de cuarzo- β . Tiene menos impacto en la desvitrificación que el **ZnO** (véase más adelante), pero aumenta en gran medida el CET de las vitrocerámicas (véase el ejemplo comparativo 18). Es por eso que su contenido debe estar en el intervalo del 1 % al 4 %, de manera ventajosa, en el intervalo del 1 % al 3 %.

- **ZnO**: este elemento también sirve para reducir la viscosidad del vidrio a alta temperatura y también forma parte de la solución sólida de cuarzo- β . En comparación con el Li_2O , aumenta el CTE de la vitrocerámica, pero lo hace solo de forma moderada, por lo que es posible obtener vitrocerámicas con valores de CTE inferiores a $25 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, o incluso inferiores a $20 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Cuando está presente en una cantidad demasiado grande, da lugar a una desvitrificación inaceptable. De manera preferida, su contenido se encuentra en el intervalo del 1 % al 4 % y, de manera muy preferida, en el intervalo del 3 % al 4 %.

- **TiO₂** (1 % a 5 %) y **ZrO₂** (0 a 2 %): **ZrO₂** está presente oportunamente (pero no obligatoriamente). En referencia a su eficiencia, cuando está presente, generalmente tiene que estar presente en niveles de al menos 0,1 %. Dicho de otro modo, el **ZrO₂** "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,1 a 2 %. Estos elementos, **TiO₂** y **ZrO₂**, permiten la nucleación del vidrio y la formación de una vitrocerámica transparente. La presencia conjunta de estos dos elementos permite optimizar la nucleación. Un contenido demasiado grande de **TiO₂** dificulta la obtención de una vitrocerámica transparente. El **TiO₂** está presente, de manera ventajosa, en un contenido comprendido entre el 2 % y el 4 %. Un contenido demasiado grande de **ZrO₂** conduce a una desvitrificación inaceptable. De manera ventajosa, el **ZrO₂** está presente en un contenido comprendido entre el 0,5 % y el 2 % y, de manera muy ventajosa, está presente en un contenido comprendido entre el 1 % y el 2 %.

- **BaO** (0 a 4 %), **SrO** (0 a 4 %), **CaO** (0 a 1 %), **Na₂O** (0 a 1 %) y **K₂O** (0 a 1 %): estos elementos están presentes opcionalmente. Para tener efecto, cada uno de dichos elementos, cuando está presente, está generalmente presente en niveles de al menos 100 ppm. Dicho de otro modo, **BaO** "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 4 %; **SrO** "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 4 % (véase, no obstante, más adelante); **CaO** "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 1 %; **Na₂O** "no está presente" o está presente de manera eficaz, generalmente a un nivel en el intervalo de 0,01 a 1 %; y **K₂O** "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. Reducen la viscosidad del vidrio a alta temperatura, facilitan la disolución del **ZrO₂** (cuando está presente) y limitan la desvitrificación en mullita, pero también aumentan el CTE de las vitrocerámicas. Por eso la suma de estos elementos debe ser igual o menor al 6 %. Puede observarse que el **SrO** generalmente no está presente como materia prima añadida, dado que es un material caro. En tal contexto (**SrO** no está presente como materia prima añadida), si **SrO** está presente, solo está presente como trazas inevitables (< 100 ppm), introducidas como impureza con al menos una de las materias primas utilizadas o en los desperdicios de vidrio (cullet) utilizados.

- **Agentes de afinado**: la composición de las vitrocerámicas incluye, de manera ventajosa, al menos un agente de afinado que comprende **SnO₂**. Cuando está presente, dicho al menos un agente de afinado está presente en una cantidad eficaz (para realizar el afinado químico), que convencionalmente 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, el afinado se obtiene utilizando **SnO₂** - generalmente con 0,05 % a 0,6 % en peso de **SnO₂** y, más particularmente, con 0,15 % a 0,4 % en peso de **SnO₂** - dentro de la composición de la vitrocerámica de la presente solicitud que no contiene **As₂O₃** ni **Sb₂O₃**, o que contiene solo trazas inevitables de al menos uno de estos compuestos tóxicos (**As₂O₃** + **Sb₂O₃** < 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 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 **CeO₂**, un cloruro y/o un fluoruro, pero, preferiblemente, **SnO₂** está presente como único agente de afinado.

Debe observarse que la ausencia de una cantidad eficaz de agente(s) de afinado químico, o incluso la ausencia de cualquier agente de afinado químico, 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. Se ha mencionado anteriormente que, en el contexto de las placas de cocción, es apropiado enmascarar elementos que están dispuestos debajo de dichas placas de cocción. Dicho al menos un agente colorante está presente en una cantidad eficaz (generalmente al menos al 0,01 % en peso), convencionalmente está presente a niveles de como máximo 2 % en peso o, de hecho, a niveles de como máximo 1 % en peso. Dicho al menos un agente colorante se selecciona convencionalmente entre óxidos de elementos de transición (por ejemplo, **V₂O₅**, **CoO**, **Cr₂O₃**, **Fe₂O₃** (véase más adelante), **NiO**, ...) y de tierras raras (por ejemplo, **Nd₂O₃**, **Er₂O₃**, ...). De manera preferida, se usa óxido de vanadio **V₂O₅** ya que dicho óxido de vanadio conduce a una baja absorción en el vidrio, 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 el V_2O_5 con otros agentes colorantes como Cr_2O_3 , CoO o Fe_2O_3 (véase más adelante), ya que eso permite modular la transmisión. Los inventores han observado que al reducir el contenido de Li_2O , se necesitan cantidades menores de V_2O_5 para obtener la misma coloración, lo que también es ventajoso desde el punto de vista del coste (ya que el V_2O_5 es un elemento bastante caro). Con referencia a los requisitos establecidos a continuación (formulados para el espesor de utilización, normalmente 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 %, preferiblemente inferior al 4 %;
- manteniendo la transmisión:

+ a 625 nanómetros (nm) (T_{625nm}) 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 nanómetros (nm) (T_{950nm}) en el intervalo de 50 a 75 %, lo que permite utilizar controles táctiles electrónicos infrarrojos, que emiten y reciben a dicha longitud de onda,

las combinaciones (% en peso con respecto a la composición total) de los agentes colorantes que se indican a continuación resultan especialmente ventajosas:

V_2O_5	0,005 % a 0,1 %
Fe_2O_3	0,01 % a 0,32 %
Cr_2O_3	0 a 0,1 %
CoO	0 a 0,1 %

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 una cantidad menor o mayor, como impureza (por ejemplo, procedente de las materias primas). Sin embargo, no se excluye añadir algo de Fe_2O_3 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.

Los componentes identificados anteriormente que intervienen, o que pueden intervenir, en la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud (SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , SrO , CaO , Na_2O , K_2O , agente(s) de afinado (que comprende(n) SnO_2) 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_2O_5 , B_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 y MoO_3 .

Los componentes identificados anteriormente que intervienen, o que pueden intervenir, en la composición de las vitrocerámicas de la presente solicitud (SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , SrO , CaO , Na_2O , K_2O , agente(s) de afinado (que comprende(n) 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.

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 principal fase cristalina. 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 (normalmente menos de 70 nm), lo que permite que las vitrocerámicas sean transparentes (transmisión integrada ≥ 1 % y difusión < 2 %).

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

En un segundo aspecto, la presente solicitud proporciona artículos que están constituidos al menos en parte de una vitrocerámica de la presente solicitud tal como se ha descrito anteriormente. De manera opcional, dichos artículos están constituidos en su totalidad por una vitrocerámica de la presente solicitud. Dichos artículos consisten, de manera ventajosa, en placas de cocción que, *a priori*, están coloreadas en bloque (véase arriba). Sin embargo, esa no es la única aplicación para la que se pueden utilizar. En particular, también pueden constituir el material componente de utensilios de cocina, placas de horno microondas, puertas de hornos, ya sean de color o no. Naturalmente, se entenderá que las vitrocerámicas de la presente solicitud se utilizan lógicamente en contextos que son compatibles con sus CTE. Por tanto, se recomienda encarecidamente el uso de placas de cocción con medios de calentamiento por inducción, particularmente con medios de calentamiento por inducción asociados con sensores infrarrojos.

En un 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 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 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:

- propiedades de desvitrificación ventajosas, en particular compatibles con la realización de procedimientos de conformado que comprenden laminación, flotación y prensado. Dichos vidrios presentan una temperatura de liquidus baja ($< 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y una viscosidad en liquidus alta ($> 200\text{ Pa.s}$, de hecho, $> 400\text{ Pa.s}$, preferiblemente, $> 500\text{ Pa.s}$); y/o, de manera ventajosa,
- una baja viscosidad a alta temperatura ($T_{30\text{Pa.s}} < 1640\text{ }^{\circ}\text{C}$).

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 (cristalización) térmicos de corta duración (menos de 3 h), preferiblemente de muy corta duración (menos de 1 h); y que la resistividad de dichos vidrios precursores es baja (resistividad inferior a $50\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, preferiblemente inferior a $20\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, a una viscosidad de 30 Pa.s).

La baja temperatura de liquidus, la alta viscosidad en liquidus y la baja viscosidad a alta temperatura (véase arriba) son particularmente importantes.

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.

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 vidrio de vidrio (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- β . La nucleación tiene lugar generalmente en el intervalo de temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $830\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el crecimiento de cristales en el intervalo de temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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.

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;
- 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.

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).

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, SnO_2 como agente de afinado (en ausencia de As_2O_3 y Sb_2O_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 ($< 3\text{ h}$), o incluso en un periodo de tiempo muy corto ($< 1\text{ h}$).

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.

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

Ejemplos

Para producir lotes de 1 kilogramo (kg) de precursor de vidrio, las materias primas, en las proporciones especificadas en la primera parte de la siguiente Tabla (proporciones expresadas en (% en peso de) óxidos) (cuyo cuadro se distribuye en varias páginas), se mezclaron cuidadosamente. 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.

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 recocieron a 650 °C durante 1 hora y, posteriormente, se enfriaron lentamente.

Las propiedades de los vidrios resultantes se indican en la segunda parte de la siguiente Tabla. Las viscosidades se midieron usando un viscosímetro rotacional (Gero). $T_{30Pa.s}$ (°C) corresponde a la temperatura a la que la viscosidad del vidrio era de 30 Pa.s. La resistividad 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. La tabla indica la resistividad medida a la temperatura a la que la viscosidad era de 30 Pa.s. T_{liq} (°C) es la temperatura de liquidus. El liquidus viene dado 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. Las características de desvitrificación se determinaron de la siguiente manera. Se sometieron muestras de vidrio de 0,5 centímetros cúbicos (cm³) al siguiente tratamiento térmico:

- 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.

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

- El ciclo de ceramización realizado fue el siguiente:
 - 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 T_{max} (especificada en la tabla) a una velocidad de 15 °C/min;
 - mantener esta temperatura T_{max} durante 7 min (en todos los ejemplos excepto en el ejemplo 18 (ejemplo comparativo, véase más adelante) con el tratamiento de ceramización Ceram 1);
 - enfriar hasta 850 °C a 35 °C/min; y
 - enfriamiento a temperatura ambiente en función de la inercia del horno.

Para ciertos ejemplos (ejemplos 1, 2, 4, 18 y 20) los resultados se dan como obtenidos al final de dos tratamientos de ceramización diferentes (Ceram 1 y Ceram 2, que difieren en el valor de su T_{max}).

El ciclo de ceramización Ceram 1 del ejemplo 18 ($T_{max} = 830$ °C) no corresponde realmente al ciclo de ceramización "general" especificado anteriormente. Fue como sigue:

- aumento de temperatura hasta 710 °C a una velocidad de calentamiento de 22,5 °C/min;
- temperatura mantenida a 710 °C durante 60 min;
- aumento de temperatura de 710 °C a 830 °C a una velocidad de calentamiento de 24 °C/min;
- temperatura mantenida a 830 °C durante 30 min; y
- enfriamiento a temperatura ambiente en función de la inercia del horno.

Las propiedades de las vitrocerámicas obtenidas se indican en la última parte de la siguiente Tabla 1.

Estas vitrocerámicas contienen una solución sólida de cuarzo- β como fase cristalina principal (según verificado por difracción de rayos X) (con la excepción de la del ejemplo comparativo 16). Por lo tanto, las vitrocerámicas de los ejemplos 5 y 6 contienen respectivamente 96 % y 95 % (% en peso) de solución sólida de fase de cuarzo- β (con respecto a la fracción cristalizada total) y los cristales de cuarzo- β presentaban tamaños medios de 46 nm y 43 nm, respectivamente. El porcentaje de solución sólida de cuarzo- β y los tamaños medios de los cristales se determinaron mediante el procedimiento de Rietveld.

Los CTE (coeficientes de expansión térmica (desde la temperatura ambiente (25 °C) a 300 °C (CTE_{25-300°C})) 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.

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

Para algunas muestras, se llevaron a cabo mediciones de transmisión total y difusa a 4 mm utilizando un espectrofotómetro Varian (modelo Cary 500 Scan), equipado con una esfera integradora. Sobre la base de estas 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_{625nm}), a 950 nm (T_{950nm})) también se especifican para algunas muestras.

- Los ejemplos 1 a 14 de la tabla ilustran la presente solicitud. Se prefieren los ejemplos 1 a 4 debido a los valores de la viscosidad en liquidus de los vidrios precursores. Los ejemplos 15 a 21 (de la tabla) son ejemplos comparativos.

En el ejemplo 15, el contenido de Al₂O₃ es demasiado alto (21,48 % > 21 %) y la desvitrificación observada del vidrio es inaceptable (dicho vidrio no presenta las propiedades requeridas).

En el ejemplo 16, los contenidos de Li₂O y Al₂O₃ son demasiado pequeños y el contenido de Na₂O + K₂O + BaO + CaO es demasiado grande. Solo se formó una pequeña cantidad de cristales durante el tratamiento térmico y eran cristales de espinela y no una solución sólida de cuarzo- β . En consecuencia, el CTE después de la ceramización fue demasiado alto.

En el ejemplo 17, los contenidos de Li₂O, Al₂O₃ y ZnO son demasiado grandes, el contenido de SiO₂ es demasiado pequeño. En consecuencia, el vidrio posee características de desvitrificación que son inaceptables.

En el ejemplo 18, el contenido de MgO es demasiado grande y, en consecuencia, el CET de las vitrocerámicas es demasiado alto.

En el ejemplo 19, el contenido de MgO es demasiado pequeño y el contenido de ZnO es grande. En consecuencia, la temperatura del liquidus es muy alta y la viscosidad en liquidus es demasiado baja (el vidrio no presenta las propiedades requeridas).

En el ejemplo 20, el contenido de ZnO es demasiado pequeño y el contenido de MgO es alto. En consecuencia, el CET de la vitrocerámica es demasiado alto o la vitrocerámica presenta propiedades ópticas inaceptables.

En el ejemplo 21, el contenido de ZnO es demasiado alto. En consecuencia, la viscosidad del vidrio a alta temperatura es muy baja y la temperatura de liquidus es alta, por lo que la viscosidad en liquidus es demasiado pequeña (el vidrio no presenta las propiedades requeridas).

TABLA

Ejemplos (% en peso)	1	2	3	4	5
SiO ₂	66,71	66,61	66,51	65,97	64,10
Al ₂ O ₃	18,10	18,10	18,10	18,89	19,72
Li ₂ O	1,63	1,63	1,63	1,62	1,86
MgO	2,17	2,17	2,17	2,16	2,47
ZnO	3,08	3,08	3,08	3,07	3,56
BaO	2,47	2,47	2,47	2,46	2,46
CaO	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
TiO ₂	2,99	2,80	2,62	2,98	2,98
ZrO ₂	1,33	1,62	1,90	1,33	1,33

(Continuación)

Na ₂ O	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
K ₂ O					
SnO ₂	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Fe ₂ O ₃	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
V ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CoO					
Na ₂ O+K ₂ O+BaO+ CaO+SrO	3,53	3,53	3,53	3,51	3,51
T _{30Pa.s} (°C)	1636	1621	1619	1628	1571
T _{liq} (°C)	1350-1366	1338-1350	1350-1366	1350-1360	1350-1372
Viscosidad en T _{liq} (Pa.s)	600-800	700-850	500-650	600- 700	300-450
Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus	espinela	zircón+ espinela	zircón	espinela	espinela
Resistividad a 30 Pa.s (Ω.cm)	8,4	9,4	9,9	8,8	7,9
Ceram 1					
Tmax (°C)	890	900	890	880	880
Aspecto	transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado
CTE _{25-300°C} (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	18,4	17,6	19,7	20	17,5
Ceram 2					
Tmax (°C)	920	920		920	
Aspecto	transparente coloreado	transparente coloreado		transparente coloreado	
CTE _{25-300°C} (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	17,5	16,3		18,3	
TL (%)	1	3			
Difusión (%)	1,5	1			
T _{625nm} (%)	3,1	8,3			
T _{950nm} (%)	58	64			
Ejemplos (% en peso)	6	7	8	9	
SiO ₂	63,70	65,34	65,65	65,45	
Al ₂ O ₃	19,60	19,67	19,79	17,99	
Li ₂ O	1,84	1,62	1,63	1,62	
MgO	1,85	2,15	2,78	2,15	
ZnO	4,77	3,06	1,84	3,06	
BaO	2,45	2,46	2,47	3,48	
CaO	0,44	0,44	0,44	0,63	
TiO ₂	2,96	2,97	2,99	2,97	
ZrO ₂	1,32	1,32	1,33	1,32	
Na ₂ O	0,61	0,61	0,61	0,86	

(continuación)

K ₂ O					
SnO ₂	0,29	0,30	0,30		0,30
Fe ₂ O ₃	0,12	0,01	0,12		0,12
V ₂ O ₅	0,03	0,03	0,03		0,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02		0,02
CoO					
Na ₂ O+K ₂ O+BaO+ CaO+SrO	3,50	3,51	3,53		4,97
T _{30Pa.s} (°C)	1584	1621	1604		1632
T _{liq} (°C)	1370-1387	1350-1373	1350-1367		
Viscosidad en T _{liq} (Pa.s)	250-350	500-700	500-600		
Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus	espinela	mullita + espinela	mullita		espinela
Resistividad a 30 Pa.s (Ω.cm)	8,1	7,8	9,9		
Ceram 1					
Tmax (°C)	880	880	890		920
Aspecto	transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado		transparente coloreado
CTE _{25-300°C} (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	15,8	21,3	22,4		20,2
Ceram 2					
Tmax (°C)					
Aspecto					
CTE _{25-300°C} (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)					
TL (%)					
Difusión (%)					
Ejemplos (% en peso)	10	11	12	13	14
SiO ₂	66,14	67,57	67,85	63,86	63,86
Al ₂ O ₃	18,10	18,98	18,87	19,00	19,00
Li ₂ O	1,63	1,28	1,84	1,84	1,84
MgO	2,17	2,49	1,75	1,75	1,75
ZnO	3,08	4,94	4,95	4,95	4,95
BaO	2,47	0,00	0,00	2,50	2,50
CaO	0,44	0,00	0,00	0,44	0,44
TiO ₂	2,99	2,62	2,63	3,02	2,62
ZrO ₂	1,90	1,75	1,75	1,35	1,75
Na ₂ O	0,61	0,00	0,00	0,62	0,62
K ₂ O				0,25	0,25
SnO ₂	0,30	0,30	0,30	0,28	0,28
Fe ₂ O ₃	0,12	0,03	0,03	0,09	0,09

(continuacion)

V ₂ O ₅	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
CoO				0,02	0,02
Na ₂ O+K ₂ O+BaO+ CaO+SrO	3,53	0,00	0,00	3,81	3,81
T _{30Pa.s} (°C)	1635	1610	1617		1581
T _{liq} (°C)	1350-1366	1350-1375	1350-1375	1328- 1353	1325-1355
Viscosidad en T _{liq} (Pa.s)	600-750	450-650	450-650		450- 700
Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus	zircón + espinela	mullita + espinela	zircón + espinela		
Resistividad a 30 Pa.s (Ω.cm)	8,3	12	7,8		
Ceram 1					
Tmax (°C)	890	975	975	880	855
Aspecto	transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado
CTE _{25-300°C} (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)	24,7	18,1	7,8	13	12,9
Ceram 2					
Tmax (°C)					
Aspecto					
CTE _{25-300°C} (x10 ⁻⁷ K ⁻¹)					
TL (%)					
Difusión (%)					
Ejemplos comparativos (% en peso)	15	16	17	18	
SiO ₂	63,55	65,81	54,21	63,03	
Al ₂ O ₃	21,48	14,57	25,50	20,00	
Li ₂ O	1,60	0,49	2,70	1,84	
MgO	2,13	1,33	1,00	4,95	
ZnO	3,04	4,70	7,70	1,75	
BaO	2,44	6,24	1,00	2,50	
CaO	0,44	0,99	1,30	0,45	
TiO ₂	2,95	2,89	4,10	3,02	
ZrO ₂	1,31	1,28	2,00	1,35	
Na ₂ O	0,60	1,01		0,62	
K ₂ O		0,21			
SnO ₂	0,29	0,29	0,30	0,30	
Fe ₂ O ₃	0,12	0,13	0,13	0,13	
V ₂ O ₅	0,03	0,04	0,04	0,04	
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02	

(continuación)

CoO				
$Na_2O+K_2O+BaO+CaO+SrO$	3,48	8,45	2,30	3,57
$T_{30Pa.s}$ (°C)	1587	1705	1421	
T_{liq} (°C)	> 1400		> 1370	
Viscosidad en T_{liq} (Pa.s)	< 200		< 100	
Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus	mullita			
Resistividad a 30 Pa.s ($\Omega.cm$)	10,5	22,3	7,6	
Ceram 1				
T_{max} (°C)		930	920	830
Aspecto		transparente coloreado	transparente coloreado	transparente coloreado
$CTE_{25-300^\circ C}$ ($\times 10^{-7} K^{-1}$)		38,1	14,9	25,8
Ceram 2				
T_{max} (°C)				850
Aspecto				opalescente
$CTE_{25-300^\circ C}$ ($\times 10^{-7} K^{-1}$)				
TL (%)				
Difusión (%)				
Ejemplos comparativos (% en peso)			19	20
				21
SiO ₂			62,31	66,78
Al ₂ O ₃			19,93	18,13
Li ₂ O			1,80	1,63
MgO			0,47	2,91
ZnO			5,86	0,49
BaO			3,53	3,53
CaO			0,64	0,53
TiO ₂			2,90	3,00
ZrO ₂			1,29	1,34
Na ₂ O			0,59	0,95
K ₂ O			0,21	0,22
SnO ₂			0,29	0,30
Fe ₂ O ₃			0,12	0,13
V ₂ O ₅			0,04	0,04
Cr ₂ O ₃			0,02	0,02
CoO				
$Na_2O+K_2O+BaO+CaO+SrO$			4,97	5,23
$T_{30Pa.s}$ (°C)			1580	1658
				1561

(continuación)

Liquidus (°C)	1402-1415		1386-1402
Viscosidad en liquidus (Pa.s)	170-210		160-200
Fase cristalina que se desvitrifica a la temperatura de liquidus	espinela		espinela
Resistividad a 30 Pa.s ($\Omega \cdot \text{cm}$)	9,7	7,2	9,3
Ceram 1			
Tmax (°C)		890	
Aspecto		transparente coloreado	
CTE _{25-300°C} ($\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)		30,2	
Ceram 2			
Tmax (°C)		920	
Aspecto		opalescente coloreado	
CTE _{25-300°C} ($\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)		24,8	
TL (%)		0,3	
Difusión (%)		8	
T _{625nm} (%)		1,2	

REIVINDICACIONES

1. Vitrocerámica transparente que contiene una solución sólida de cuarzo- β 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:
 - 62 % a 68 % de SiO_2 ;
 - 17 % a 21 % de Al_2O_3 ;
 - 1 % a < 2 % de Li_2O ;
 - 1 % a 4 % de MgO ;
 - 1 % a 6 % de ZnO ;
 - 0 a 4 % de BaO ;
 - 0 a 4 % de SrO ;
 - 0 a 1 % de CaO ;
 - 1 % a 5 % de TiO_2 ;
 - 0 a 2 % de ZrO_2 ;
 - 0 a 1 % de Na_2O ;
 - 0 a 1 % de K_2O ;
 - 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 SnO_2 ; y
 - opcionalmente hasta un 2 % de al menos un agente colorante.
 2. Vitrocerámica según la reivindicación 1, cuya la composición comprende del 1 % al 1,9 %, de manera ventajosa, del 1,5 % al 1,9 % de Li_2O .
 3. Vitrocerámica según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, cuya composición comprende del 17,5 % al 19 % de Al_2O_3 .
 4. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya composición comprende del 1 % al 3 % de MgO .
 5. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuya composición comprende del 1 % al 4 % de ZnO , de manera ventajosa, del 3 % al 4 % de ZnO .
 6. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuya composición comprende ZrO_2 , de manera ventajosa, del 0,5 % a 2 % de ZrO_2 , de manera más ventajosa, del 1 % a 2 % de ZrO_2 .
 7. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, cuya composición comprende del 0,05 % al 0,6 % de SnO_2 , de manera más ventajosa del 0,15 % al 0,4 % de SnO_2 .
 8. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuya composición comprende V_2O_5 como agente colorante, solo o mezclado con al menos otro agente colorante seleccionado de entre CoO , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 .
 9. Vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que presenta un coeficiente de expansión térmica $\text{CTE}_{25^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}}$ que se encuentra en el intervalo de $\pm 25 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de manera ventajosa en el intervalo de $\pm 20 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
 10. Artículo constituido, al menos en parte, por una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que consiste, en particular, en una placa de cocción.
 11. Vidrio de aluminosilicato, precursor de una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, cuya composición permite obtener una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
 12. Vidrio según la reivindicación 11, que presenta una temperatura de liquidus inferior a 1400°C y una viscosidad en liquidus de más de 200 Pa.s; y/o, de manera ventajosa, una viscosidad de 30 Pa.s a menos de 1640°C ($T_{30\text{Pa.s}} < 1640^\circ\text{C}$).
 13. Procedimiento de preparación de un artículo según la reivindicación 10, que comprende sucesivamente:
 - fundir una carga de materias primas vitrificables, seguido del afinado del vidrio fundido resultante;
 - 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,
- caracterizado por que** dicha carga tiene una composición que permite obtener una vitrocerámica con la composición en peso indicada en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** dicha carga de materias primas vitrificables, exenta de As_2O_3 y Sb_2O_3 , salvo trazas inevitables, contiene SnO_2 como agente de afinado, de manera ventajosa del 0,05 % al 0,6 % de SnO_2 .