

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 542**

51 Int. Cl.:

C03C 10/00 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2011 PCT/EP2011/057888**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2012 WO12016724**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2011 E 11719290 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2601148**

54 Título: **Vidrios de aluminosilicato de litio; productos vitrocerámicos de cuarzo y/o espodumeno; artículos en dichos vidrios y productos vitrocerámicos; métodos de obtención de los mismos**

30 Prioridad:

03.08.2010 FR 1056406

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

18.05.2018

73 Titular/es:

**EUROKERA (100.0%)
B.P. 1 Joularre
77640 Joularre, FR**

72 Inventor/es:

COMTE, MARIE JACQUELINE MONIQUE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 668 542 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

Vidrios de aluminosilicato de litio; productos vitrocerámicos de cuarzo y/o espodumeno; artículos en dichos vidrios y productos vitrocerámicos; métodos de obtención de los mismos

5 La presente invención se encuentra en el campo de los vidrios de aluminosilicato de litio que contienen vanadio, y en el campo de los productos vitrocerámicos coloreados con vanadio que contienen una solución(es) sólida(s) de β -cuarzo o(y) β -espodumeno como fase cristalina principal, estos productos vitrocerámicos son adecuados para su uso a altas temperaturas. Más particularmente, la invención se desarrolló dentro de un antecedente para la optimización del afinado de vidrios de aluminosilicato de litio que contienen SnO_2 como un afinante (un sustituto para afinantes convencionales tóxicos As_2O_3 y Sb_2O_3), para preparar vidrios o productos vitrocerámicos. El objeto de la invención es:

- 15 - materiales minerales seleccionados entre vidrios de aluminosilicato de litio que contienen vanadio, ventajosamente precursores de productos vitrocerámicos, y productos vitrocerámicos coloreados con vanadio que contienen una solución(es) sólida(s) de β -cuarzo o(y) β -espodumeno como fase cristalina principal;
- artículos en dichos materiales minerales; así como
- métodos de elaboración de dichos vidrios, productos vitrocerámicos y artículos.

20 Los productos vitrocerámicos que contienen una solución(es) sólida(s) de β -cuarzo o(y) β -espodumeno como fase cristalina principal, son materiales conocidos, obtenidos por tratamiento térmico de vidrios. La fabricación de artículos en estos productos vitrocerámicos comprende convencionalmente las tres etapas sucesivas principales que se señalan a continuación:

- 25 - una primera etapa que consiste en fundir y afinar una mezcla por lotes vitrificable (una mezcla por lotes capaz de convertirse en vidrio y que comprende vidrio(s) mineral(es) (pre-existente(s)) (vidrios de desecho) y/o una mezcla de materias primas minerales), generalmente aplicados entre 1.550 y 1.750 °C (el afinado es realmente adecuado para eliminar con la mayor eficacia posible las inclusiones de gas de la masa de vidrio fundido obtenida);
- 30 - una segunda etapa que consiste en enfriar (durante la cual se evita de manera oportuna cualquier desvitrificación) y conformar la masa de vidrio fundido obtenida; y
- una tercera etapa que consiste en la cristalización o ceramización del vidrio enfriado conformado, mediante un tratamiento térmico adecuado (incluyendo las fases sucesivas de nucleación y crecimiento de cristales).

35 En el ámbito de la obtención de vidrios de aluminosilicato de litio, productos vitrocerámicos que contienen una solución(es) sólida(s) de β -cuarzo o(y) β -espodumeno como fase cristalina principal y artículos en dichos materiales, las inclusiones de gas se eliminan eficazmente de forma oportuna a partir de la masa de vidrio fundido. Para este fin, al menos un afinante es obligado a intervenir en ella de una manera conocida *per se*. Hasta ahora, los fabricantes de vidrios y productos vitrocerámicos han utilizado especialmente As_2O_3 y/o Sb_2O_3 como afinantes. Sin embargo, puesto que As_2O_3 y Sb_2O_3 son conocidos por ser compuestos tóxicos, una nueva tendencia se ha desarrollado recientemente con el fin de prohibir estos compuestos indeseables y ahora tener al óxido de estaño SnO_2 que intervenga como afinante, en métodos de afinado de vidrios de aluminosilicato de litio para preparar vidrios o productos vitrocerámicos. Sin embargo, en la medida en que este compuesto es menos eficiente que los afinantes convencionales, As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , su uso implica a menudo una mayor fusión y/o temperaturas de afinado que las utilizadas actualmente con As_2O_3 y/o Sb_2O_3 .

50 La solicitud de patente EP-A-1 313 675 ilustra bien este problema y describe el uso de SnO_2 como afinante y como agente reductor de V_2O_5 , en vidrios precursores de productos vitrocerámicos de β -cuarzo. El afinado se lleva a cabo, en los ejemplos, a 1.640 °C o a 1.975 °C. Se ilustra más particularmente una realización de afinado "mixto": tanto afinado químico (con SnO_2) como físico (aplicado a una temperatura de 1.975 °C durante una hora). Por consiguiente, según la enseñanza del presente documento, el afinado con óxido de estaño solo es satisfactorio a una temperatura del orden de 2.000 °C.

55 Varias soluciones han sido propuestas con el fin de reducir estas altas temperaturas de afinado en procesos de afinado donde se usa óxido de estaño.

60 La solicitud de patente DE-A-10 2008 050 263 describe productos vitrocerámicos de β -cuarzo que muestran características especiales de transmisión. El presente documento enseña que es necesario que la presión parcial de equilibrio de oxígeno de 1 bar deba obtenerse a temperaturas por encima de 1.580 °C, y preferentemente por encima de 1.640 °C, y que los agentes reductores se deban añadir a la masa fundida de vidrio con el fin de aumentar el efecto de coloración del óxido de vanadio. Además, el presente documento indica que con temperaturas de afinado más allá de 1.700 °C y, ventajosamente, por encima de 1.750 °C, es posible obtener una mejor calidad de afinado de los vidrios precursores cuando el óxido de hierro Fe_2O_3 asiste al óxido de estaño en el proceso de afinado: se obtiene entonces una serie de burbujas de menos de 10, y preferentemente menos de 5 por kg de vidrio.

65 Finalmente, las solicitudes de patente JP-A-11100229, US-A-2007 0004578 y US-A-2008 0026927 divulgan el uso

de haluros (cloruros, fluoruros y bromuros, respectivamente), además de óxido de estaño SnO_2 para mejorar el afinado. Se describen procesos de afinado por debajo de $1.700\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, el uso de estos compuestos no es fácil ya que se evaporan en gran parte durante la fusión y pueden formar compuestos tóxicos.

- 5 Por lo tanto, existe una necesidad real de desarrollar vidrios de aluminosilicato de litio, ventajosamente precursores de productos vitrocerámicos, afinados con óxido de estaño a temperaturas por debajo de $1.700\text{ }^\circ\text{C}$ y libres de compuestos tóxicos, tales como antimonio y óxidos de arsénico, y de compuestos que generan compuestos tóxicos, tales como haluros.
- 10 La solicitud de patente internacional WO 2010/137000 (publicada el 2 de diciembre de 2010) divulga productos vitrocerámicos transparentes que tienen una capacidad diferente a cero para transmitir longitudes de onda en el intervalo visible entre 450 y 480 nm, que corresponde a la luz azul. Dicho producto vitrocerámico comprende tanto óxido de vanadio como óxido de cobalto en su composición.
- 15 La solicitud de patente de Estados Unidos 2009/0215607 divulga vidrios de silicato (esencialmente exentos de antimonio y arsénico) formados a partir de un lote o materias primas que incluyen al menos un afinante (esencialmente exento de antimonio y arsénico). Al menos dicho afinante comprende al menos un compuesto inorgánico que actúa como fuente de agua a una temperatura en la que se forma una masa fundida. Al menos dicho afinante es capaz de comprender además al menos un óxido de metal multivalente que actúa como una fuente de
- 20 oxígeno para la masa fundida así como al menos un oxidante.

En este contexto, el solicitante propone materiales minerales seleccionados entre vidrios de aluminosilicato de litio que contienen vanadio, ventajosamente precursores de productos vitrocerámicos y productos vitrocerámicos coloreados con vanadio que contienen una solución(es) sólida(s) de β -cuarzo o(y) β -espodumeno como principal

25 fase cristalina, que resuelven los problemas anteriormente mencionados. De este modo, las composiciones de dichos materiales están libres de compuestos tóxicos (arsénico y antimonio) y de compuestos que generan compuestos tóxicos (haluros), pero, sin embargo, se pueden fundir y afinar (con SnO_2 como afinante), en las mismas condiciones industriales, en particular con la temperatura (por debajo de $1.700\text{ }^\circ\text{C}$), ya que las composiciones de la técnica anterior contienen As_2O_3 y/o Sb_2O_3 . Dichas composiciones conducen a vidrios o productos vitrocerámicos de

30 calidad. Esto es particularmente interesante desde un punto de vista económico.

Según un primer objeto, la presente invención se refiere por tanto a materiales minerales seleccionados entre vidrios de aluminosilicato de litio que contienen vanadio y productos vitrocerámicos coloreados con vanadio que contienen una solución(es) sólida(s) de β -cuarzo o(y) β -espodumeno como fase cristalina principal, que contienen

35 ventajosamente una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal. Dichos materiales tienen:

una composición (como se especifica en la reivindicación 1), libre, a excepción de trazas inevitables (es decir, generalmente $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 < 500\text{ ppm}$), de óxido de arsénico y óxido de antimonio, expresada en porcentajes en peso de óxidos, que contiene:

- 40 de 0,24 a 0,36 % de SnO_2 ,
de 0,030 a 0,050 % de V_2O_5 , y
de 0,075 a 0,095 % de Fe_2O_3 ; y

- 45 una demanda química de oxígeno inferior a $0,18\text{ mg O}_2/\text{g}$.

Según una primera variante, el material mineral es un vidrio. Dicho vidrio es ventajosamente un precursor de un producto vitrocerámico.

50 Según una segunda variante, el material mineral es un producto vitrocerámico coloreado con vanadio. El producto vitrocerámico contiene una solución sólida de β -cuarzo o una solución sólida de β -espodumeno, o además una mezcla de soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno, como fase cristalina principal. En el caso que el producto vitrocerámico contenga una mezcla de soluciones sólidas de β -cuarzo y de β -espodumeno, como fase cristalina principal, la solución sólida de β -cuarzo representa al menos un 70 % en peso de la fase cristalina. De

55 hecho, una cantidad superior a 30 % en peso de solución sólida de β -espodumeno en el producto vitrocerámico implicaría una opacificación indeseable del producto vitrocerámico. Más preferentemente, el producto vitrocerámico contiene una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal y es adecuada para su uso a altas temperaturas. El producto vitrocerámico de la invención es ventajosamente transparente (gracias al β -cuarzo) y coloreado principalmente con óxido de vanadio, en particular con vistas a su utilización en ciertos contextos, en

60 particular como una placa de cocina de color oscuro. Cabe señalar que el producto vitrocerámico contiene una cantidad eficaz de al menos un colorante, en este caso, óxido de vanadio, y puede contener otros colorantes que ayudarán o amplificarán la coloración inducida por V_2O_5 . El óxido de hierro Fe_2O_3 , es uno de los otros colorantes del producto vitrocerámico. Por consiguiente, óxido de vanadio y óxido de hierro tienen un papel predominante como

65 colorantes de material mineral.

La composición de vidrio de aluminosilicato de litio de la presente invención, ventajosamente un precursor de vidrio

de un producto vitrocerámico de la invención, contiene elementos multivalentes que son principalmente hierro, vanadio (el vanadio existe en varias formas en estado de oxidación; vanadio (V) corresponde a la mayor parte del estado oxidado), y estaño. Su estado de oxidación determina el valor de la demanda química de oxígeno (en lo sucesivo llamado DQO y se determina según el método titulado "*Determination of reducing components in glass raw material*" y se describe en las páginas 33-38 del "*Handbook of recommended analytical methods by ICG/TC 2 Chemical Durability and Analysis; International Commission on Glass 2009*") del material. Cuanto mayor sea el estado de oxidación de estos elementos multivalentes (estos elementos multivalentes están presentes en su forma más oxidada), más disminuye el valor DQO. Se descubrió sorprendentemente, y esto es la base de la presente invención, que cuando el valor DQO del material es inferior a 0,18 mg O₂/g de material, la composición de vidrio de aluminosilicato de litio de la presente invención, ventajosamente un precursor de vidrio de un producto vitrocerámico de la invención, libre de arsénico y óxido de antimonio (y de haluros), fue capaz de afinarse con óxido de estaño (presente en la cantidad indicada), como afinante, a temperaturas por debajo de 1.700 °C (es decir, a una temperatura estándar para el afinado convencional con As₂O₃ y/o Sb₂O₃. El material contiene entonces una cantidad mínima o incluso nula de burbujas.

Se ha de señalar que el valor DQO de los materiales minerales de la invención es una forma de medir su estado redox. Dicho valor DQO lo caracteriza como lo hace su composición.

Se determinaron las cantidades en peso de óxido de vanadio y de óxido de hierro en la composición, principalmente con el fin de ser capaces de producir vidrios o productos vitrocerámicos de un color oscuro deseado. Además, estos óxidos también contribuyen al afinado del vidrio a temperaturas por debajo de 1.700 °C.

En cuanto a óxido de estaño, está presente en dicha composición en una cantidad en peso de óxidos comprendida entre 0,24 y 0,36 % con el fin de introducir una cantidad suficiente de afinante. La cantidad de SnO₂ no debe exceder 0,36 % en peso de óxidos en la composición con el fin de evitar que la composición tenga dificultades de fusión o desvitrificación inaceptable, o que el material tenga problemas de coloración.

En cuanto a óxido de vanadio, está presente en dicha composición en una cantidad en peso de óxidos comprendida entre 0,030 y 0,050 % (dicha cantidad se ha considerado ventajosa, más particularmente en referencia de un control de la transmisión de productos vitrocerámicos (utilizados como placas de cocina)).

Preferentemente, la composición de los materiales de la invención contiene:

de 0,27 a 0,33 % de SnO₂,
de 0,035 a 0,045 % de V₂O₅, y
de 0,080 a 0,090 % de Fe₂O₃.

Según la invención, la composición de los materiales de la invención, expresada en porcentajes en peso de óxidos, (además de las cantidades anteriores (generalmente o preferentemente) de SnO₂, V₂O₅ y Fe₂O₃) contiene adicionalmente:

SiO ₂	60	-	70
Al ₂ O ₃	18	-	22
Li ₂ O	2,5	-	4
MgO	0	-	2
ZnO	0	-	3
BaO	0	-	4
SrO	0	-	4
CaO	0	-	2
Na ₂ O	0	-	1
K ₂ O	0	-	1
TiO ₂	1,5	-	3,5
ZrO ₂	0	-	2,5
B ₂ O ₃	0		
P ₂ O ₅	0	-	3.

Cuando el material es un producto vitrocerámico, los productos vitrocerámicos involucrados son del tipo LAS. Contiene Li₂O, Al₂O₃ y SiO₂ como constituyentes esenciales de la solución sólida de β-cuarzo y/o de la solución sólida de β-espodumeno.

Según su segundo objeto, la invención se refiere a un artículo fabricado, al menos en parte, de manera ventajosa por completo, de un material mineral de la invención (vidrio o producto vitrocerámico), como se ha descrito anteriormente. Tal artículo se fabrica preferentemente, al menos en parte, de manera ventajosa por completo, de un producto vitrocerámico de la invención.

Por supuesto, resulta evidente que los productos vitrocerámicos de la invención se utilicen oportunamente como

artículos que durante el uso están sujetos a altas temperaturas. Su composición ha sido optimizada para este fin.

De este modo, los artículos de producto vitrocerámico de la invención consisten en particular en placas de cocina, utensilios de cocina y los fondos de hornos microondas.

5 Según su tercer objeto, la presente invención se refiere a un método de obtención de un material mineral como se ha descrito anteriormente. Dicho método comprende la fusión de una mezcla por lotes vitrificable (una mezcla por lotes capaz de convertirse en vidrio y que comprende convencionalmente vidrio(s) mineral(es) (pre-existente(s)) (vidrios de desecho) y/o una mezcla de materias primas minerales), el afinado del vidrio fundido generado, el enfriamiento del vidrio fundido afinado y opcionalmente un tratamiento térmico de ceramización de dicho vidrio fundido afinado enfriado. Dicha fusión se aplica sobre una mezcla por lotes vitrificable, cuya composición, libre, a excepción de trazas inevitables, de óxido de arsénico y óxido de antimonio, corresponde a la (especificada anteriormente) del material mineral correspondiente, en condiciones suficientemente oxidantes para que el vidrio enfriado tenga una demanda química de oxígeno inferior a 0,18 mg O₂/g. Dichas condiciones de oxidación se obtienen por introducción de compuestos oxidantes en la mezcla por lotes vitrificable y/o aplicando burbujeo de oxígeno durante la fusión y/o llevando a cabo un método de fusión que conduce a una atmósfera oxidante. Llevar a cabo las etapas de fusión, afinado y enfriamiento indicadas anteriormente permite obtener un vidrio. Para obtener un producto vitrocerámico, el método comprende además un tratamiento térmico de cristalización (tratamiento térmico de ceramización) del vidrio fundido afinado enfriado (comprende etapas de fusión, afinado, enfriamiento y ceramización).

Según su cuarto objeto, la invención se refiere a un método de obtención de un artículo como se ha descrito anteriormente, que comprende:

- 25 - la fusión y el afinado de una mezcla por lotes vitrificable (una mezcla por lotes capaz de convertirse en vidrio y que comprende convencionalmente vidrio(s) mineral(es) (pre-existente(s)) (vidrios de desecho) y/o una mezcla de materias primas minerales),
- el enfriamiento del vidrio fundido afinado obtenido y, al mismo tiempo, su conformación en la forma deseada para el artículo selectivo; y opcionalmente (si se desea un artículo de producto vitrocerámico),
- 30 - un tratamiento térmico de ceramización de dicho vidrio conformado;

dicha fusión se aplica sobre una mezcla por lotes vitrificable, cuya composición (libre, a excepción de trazas inevitables, de óxido arsénico y óxido de antimonio,) corresponde a la (especificada anteriormente) del material mineral en cuestión y bajo condiciones oxidantes para modo que el vidrio enfriado tenga una demanda química de oxígeno inferior a 0,18 mg O₂/g, obteniéndose dichas condiciones oxidantes por introducción de compuestos oxidantes en la mezcla por lotes vitrificables y/o aplicando burbujeo de oxígeno durante la fusión y/o llevando a cabo un método de fusión que conduce a una atmósfera oxidante. De manera característica, se llevan a cabo dichos métodos de obtención de un material mineral como se ha descrito anteriormente y de obtención de un artículo como se ha descrito anteriormente, comenzando con una mezcla por lotes vitrificable que tiene una composición en peso que permite obtener la de un material de la invención (véase más particularmente las composiciones en peso con intervalos estrechos, presentados anteriormente). Dicha composición no contiene, a excepción de trazas inevitables, ni óxido de arsénico ni óxido de antimonio. Tampoco contiene ningún compuesto que genera compuestos tóxicos (los haluros se transforman en gas tóxico). Como afinante, contiene óxido de estaño.

45 Además, se recuerda a propósito en este caso que la invención también se ocupa de la optimización de dichos métodos con los que es posible obtener una etapa de fusión y afinado que, aplicadas a una temperatura por debajo de 1.700 °C, da resultados muy satisfactorios con óxido de estaño como afinante. Por lo tanto, la fusión y el afinado de composiciones de vidrio de aluminosilicato de litio que contienen vanadio, ventajosamente precursores de productos vitrocerámicos de la invención, se llevan a cabo ventajosamente a una temperatura inferior a 1.700 °C (es decir, a una temperatura estándar para el afinado convencional con As₂O₃ y/o Sb₂O₃).

Estas condiciones estándar de temperaturas de fusión y afinado se alcanzan cuando la etapa de fusión se realiza en una mezcla por lotes, tal como se ha descrito anteriormente, en condiciones suficientemente oxidantes para que el vidrio generado tenga una demanda química de oxígeno inferior a 0,18 mg O₂/g. En el momento de la fusión de la mezcla por lotes vitrificable, los óxidos de los elementos multivalentes se someten a una reducción y estos elementos multivalentes están por lo tanto presentes en forma reducida. Esta reducción se acompaña por la formación de O₂ que permite el afinado del vidrio. Sorprendentemente, se observó que la fusión y el afinado del vidrio son facilitados en particular cuando se llevan a cabo bajo condiciones suficientemente oxidantes a temperaturas por debajo de 1.700 °C. En estas condiciones para su obtención, los vidrios y los productos vitrocerámicos de la invención tienen un valor DQO inferior a 0,18 mg O₂/g de material. Cabe señalar que el valor DQO no cambia después de la ceramización.

Como se indica, es posible obtener "condiciones suficientemente oxidantes" de diferentes maneras, que pueden combinarse, es decir:

- 65 - por introducción de compuestos oxidantes, en particular nitratos en la mezcla por lotes vitrificable,

- por aplicación de burbujeo de oxígeno durante la fusión,
- por uso de un método de fusión que conduce a una atmósfera oxidante.

5 Con estas formas diferentes, en el origen de las condiciones suficientemente oxidantes, es posible obtener una fusión y un afinado eficientes a temperaturas inferiores a 1.700 °C y valores DQO inferiores a 0,18 mg O₂/g para el material.

10 Cuando la mezcla por lotes vitrificables comprende compuestos oxidantes, se llevan a cabo dichos métodos de obtención de un material mineral como se ha descrito anteriormente y de obtención de un artículo como se ha descrito anteriormente generalmente con una de las siguientes etapas:

- al menos 1,5 % en moles de óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, en la composición del vidrio, se introducen como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable. Por la expresión "se introducen como nitratos", se entiende que el(los) óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio proceden de la transformación del(los) nitrato(s) correspondiente(s) presente(s) en la mezcla por lotes vitrificable. Cabe señalar que la determinación de la cantidad de dicho(s) nitrato(s) correspondiente(s) está dentro del alcance de un experto en la materia. Por supuesto, un experto en la materia entiende que el(los) óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, que es(son) introducido(s) como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable, corresponden a cualquier compuesto presente en el vidrio en forma oxidada, capaces de originarse a partir de un nitrato correspondiente por transformación durante la etapa de fusión, ventajosamente a temperaturas inferiores a 1.700 °C.

25 Ventajosamente, los óxidos de elementos constitutivos del vidrio, que son capaces de ser introducidos como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable, se seleccionan entre óxidos alcalinos (LiO₂, Na₂O, K₂O), óxidos alcalinotérreos (MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO), óxidos de aluminio y de circonio. Por lo tanto, la mezcla por lotes vitrificable puede comprender nitratos de elementos alcalino, alcalinotérreo, aluminio y/o de circonio.

Más preferentemente, la mezcla por lotes vitrificable comprende nitratos seleccionados entre nitratos de bario, sodio, potasio, amonio y mezclas de al menos dos de dichos nitratos.

- una cantidad de iones nitrato procedente de al menos un elemento que no forma el vidrio, expresada en porcentaje molar, se incluye en la mezcla por lotes vitrificable, dicha cantidad de iones nitrato es igual a la proporcionada cuando, al menos el 1,5 % en mol de óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, en la composición del vidrio, se introducen como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable.

35 Ventajosamente, dicha cantidad de iones nitrato procede de nitrato de amonio. El nitrato de amonio no es un elemento constitutivo del vidrio, ya que no aparece en la composición del material: se descompone en forma de gas durante la etapa de fusión de la carga.

- una mezcla de iones nitrato de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio y de iones nitrato procedente de al menos un elemento que no forma el vidrio, se incluye en la mezcla por lotes vitrificable en una cantidad, expresada en porcentaje molar, equivalente a la proporcionada cuando, al menos el 1,5 % en mol de óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, en la composición del vidrio, se introducen como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable.

45 Preferentemente, la mezcla de iones nitrato de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio y de iones nitrato procedente de al menos un elemento que no forma el vidrio, es una mezcla de al menos un nitrato seleccionado entre nitratos de bario, sodio, potasio y estroncio y de nitratos de amonio.

50 En todos los casos, la cantidad de nitratos incluida en la mezcla por lotes vitrificable se limita preferentemente a la equivalente de la proporcionada cuando el 10 % en mol de óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, en la composición del vidrio, se introducen como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable, a fin de evitar dificultades de fusión relacionadas con la formación de gas durante la descomposición de los nitratos.

Por consiguiente, con la invención, es posible obtener:

- materiales minerales seleccionados entre vidrios de aluminosilicato de litio que contienen vanadio, ventajosamente precursores de productos vitrocerámicos, y productos vitrocerámicos coloreados con vanadio que contienen una solución(es) sólida(s) de β-cuarzo o(y) β-espodumeno como fase cristalina principal;
- artículos en dichos materiales minerales; así como;
- métodos de elaboración de vidrios, productos vitrocerámicos y artículos en dichos vidrios y productos vitrocerámicos, que resuelven de manera eficaz los problemas técnicos enumerados. Las etapas de fusión y afinado pueden llevarse a cabo de manera eficaz a temperaturas inferiores a 1.700 °C con el uso de óxido de estaño, como afinante y las composiciones de material están libres de (compuestos generadores) compuestos tóxicos. Además, los métodos de elaboración de dichos vidrios, productos vitrocerámicos y artículos en dichos vidrios y productos vitrocerámicos dejan una marca en los productos obtenidos (que se distinguen por lo tanto de los productos de la técnica anterior): su valor DQO es inferior a 0,18 mg O₂/g.

Ejemplos

5 A. Con el fin de producir 1 kg de lotes de precursor de vidrio de producto vitrocerámico, las materias primas se mezclaron cuidadosamente en las proporciones (proporciones en peso expresadas en óxidos) indicadas en la Tabla 1 a continuación.

10 Se fundieron los dos vidrios para los que la composición se indica en la siguiente Tabla 1. Las composiciones difieren en la naturaleza de las materias primas utilizadas. El Ejemplo 1 representa un vidrio precursor de la presente invención. La mezcla por lotes vitrificable con la que se obtiene dicho vidrio precursor del Ejemplo 1, comprende nitratos de bario, sodio, y potasio. El Ejemplo 2 representa un vidrio precursor comparativo. La mezcla por lotes vitrificable con la que se obtiene dicho vidrio precursor del Ejemplo 2, comprende carbonatos de bario, sodio y potasio. Los Ejemplos 1 y 2 son, para el resto de los elementos, idénticos en todos los puntos.

15 Las mezclas se colocaron, para la fusión (y afinado), en crisoles de platino. Los crisoles llenos se introdujeron en un horno eléctrico precalentado a 1.400 °C. En el mismo, estaban sujetos al ciclo de fusión en adelante:

- aumento de la temperatura de 1.400 °C a 1.600 °C en un periodo de 2 horas,
- aumento de la temperatura de 1.600 a 1.650 °C en un periodo de 1 hora,
- mantener durante 2 horas a una temperatura de 1.650 °C. El tiempo de fusión y afinado son voluntariamente cortos con el fin de poder comparar los dos vidrios.

20 Los crisoles son llevados fuera del horno y el vidrio fundido se vertió sobre una placa de acero calentada. Se laminó sobre la misma hasta un espesor de 5 mm y se recoció durante 1 hora a 650 °C.

25 El número de burbujas (o semillas) se contó automáticamente con una cámara acoplada con un análisis de imagen.

30 El valor DQO se determinó según el método titulado "*Determination of reducing components in glass raw materials*" y se describe en las páginas 33-38 de "*Handbook of recommended analytical methods by ICG/TC 2 Chemical Durability and Analysis; International Commission on Glass 2009*".

Las placas de vidrio laminadas se sometieron entonces a continuación a un tratamiento de ceramización:

- aumento de la temperatura del horno de la temperatura ambiente (aproximadamente 20-25 °C) a 660 °C, en un periodo de 17 min,
- aumento de la temperatura de 660 °C a 820 °C en un periodo de 25 min,
- aumento de la temperatura de 820 °C a 920 °C en un periodo de 7 min,
- mantener a 920 °C durante 10 min,
- enfriar a la velocidad de enfriamiento del horno.

40 Las propiedades ópticas de las placas de producto vitrocerámico obtenidas se midieron en muestras pulidas con un espesor de 3 mm. Se utilizó el iluminante C (observador a 2°).

Tabla 1

Ejemplos	1 y 2 (% en peso)	1 y 2 (% en moles)	1	2
SiO ₂	65,03	70,92		
Al ₂ O ₃	20,67	13,28		
Li ₂ O	3,79	8,31		
MgO	0,32	0,52		
ZnO	1,5	1,21		
BaO	2,47	1,06	Nitrato de bario	Carbonato de bario
SrO	0	0		
CaO	0,42	0,49		
Na ₂ O	0,62	0,66	Nitrato de sodio	Carbonato de sodio
K ₂ O	0,24	0,11	Nitrato de potasio	Carbonato de potasio
TiO ₂	2,98	2,44		
ZrO ₂	1,55	0,82		
B ₂ O ₃	0	0		
P ₂ O ₅	0	0		
SnO ₂	0,29	0,13		
V ₂ O ₅	0,044	0,02		
Fe ₂ O ₃	0,085	0,03		
Total	100	100		

Ejemplos	1 y 2 (% en peso)	1 y 2 (% en moles)	1	2
Na₂O+K₂O+BaO+SrO (% en moles)		1,83		
DQO (mg O ₂ /g de vidrio)			0,16	0,19
Número de burbujas o semillas por cm ³			2	16
Transmisión visible tras la ceramización			4,60 %	4,70 %

5 Los resultados muestran que el vidrio, precursor de un producto vitrocerámico, de la invención (nitratos en la mezcla por lotes) contiene muchas menos burbujas que el vidrio comparativo (carbonatos en la mezcla por lotes). El valor DQO es menor (inferior a 0,18 mg O₂/g de vidrio) y actualmente confirma que el vidrio está más oxidado. El valor DQO no cambia después de la ceramización.

Cabe señalar que estos ejemplos se lograron a escala de laboratorio. Sin embargo, representan la fusión y el afinado llevados a cabo en condiciones a escala industrial.

10 **B.** Vidrios con composiciones similares se fundieron en un horno industrial en condiciones oxidantes (según la invención). Se obtuvieron con una calidad satisfactoria. La Tabla 2 indica sus composiciones y su valor DQO.

Tabla 2

Ejemplos	3	4*
SiO ₂	65,558	65,575
Al ₂ O ₃	20,6	20,6
Li ₂ O	3,75	3,75
MgO	0,25	0,25
ZnO	1,5	1,5
BaO	2,4	2,4
CaO	0,38	0,37
Na ₂ O	0,55	0,54
K ₂ O	0,23	0,23
TiO ₂	3,05	3,05
ZrO ₂	1,3	1,3
SnO ₂	0,29	0,28
V ₂ O ₅	0,042	0,054*
Fe ₂ O ₃	0,086	0,086
Cr ₂ O ₃	0,014	0,015
DQO (mg O₂/g vidrio)	0,12	0,14

* El Ejemplo 4 no está dentro del alcance de la invención reivindicada.

REIVINDICACIONES

1. Un material mineral seleccionado entre un vidrio de aluminosilicato de litio que contiene vanadio y un producto vitrocerámico coloreado con vanadio que contiene una solución(es) sólida(s) de β -cuarzo o(y) β -espodumeno como fase cristalina principal, que contiene ventajosamente una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal, **caracterizado por que** tiene:

- una composición, libre, a excepción de trazas inevitables, de óxido de arsénico y óxido de antimonio, expresada en porcentajes en peso de óxidos, que contiene:

SiO ₂	60	-	70
Al ₂ O ₃	18	-	22
Li ₂ O	2,5	-	4
MgO	0	-	2
ZnO	0	-	3
BaO	0	-	4
SrO	0	-	4
CaO	0	-	2
Na ₂ O	0	-	1
K ₂ O	0	-	1
TiO ₂	1,5	-	3,5
ZrO ₂	0	-	2,5
B ₂ O ₃			0
P ₂ O ₅	0	-	3, y
SnO ₂	0,24	-	0,36
V ₂ O ₅	0,030	-	0,050
Fe ₂ O ₃	0,075	-	0,095; así como

- una demanda química de oxígeno inferior a 0,18 mg O₂/g.

2. El material mineral según la reivindicación 1, **caracterizado por que** es un vidrio.

3. El material mineral según la reivindicación 1, **caracterizado por que** es un producto vitrocerámico.

4. El material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** dicha composición contiene:

de 0,27 a 0,33 % de SnO₂,
de 0,035 a 0,045 % de V₂O₅, y
de 0,080 a 0,090 % de Fe₂O₃.

5. Un artículo fabricado, al menos en parte, de manera ventajosa por completo, de un material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. El artículo de la reivindicación 5, fabricado, al menos en parte, de manera ventajosa por completo, de un producto vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste en particular en una placa de cocina, un utensilio de cocina o un fondo de horno de microondas.

7. Un método de obtención de un material mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende la fusión de una mezcla por lotes vitrificable, el afinado del vidrio fundido generado, el enfriamiento del vidrio fundido afinado y opcionalmente un tratamiento térmico de ceramización de dicho vidrio fundido afinado **caracterizado por que** dicha fusión se aplica:

- sobre una mezcla por lotes vitrificable, cuya composición corresponde a la indicada en la reivindicación 1 o 4 para el material mineral en cuestión, y
- en condiciones oxidantes para que el vidrio enfriado tenga una demanda química de oxígeno inferior a 0,18 mg de O₂/g, obteniéndose dichas condiciones de oxidación por introducción de compuestos oxidantes en la mezcla por lotes vitrificable y/o aplicando burbujeo de oxígeno durante la fusión y/o llevando a cabo un método de fusión que conduce a una atmósfera oxidante.

8. Un método de obtención de un artículo según la reivindicación 5 o 6, que comprende:

- la fusión y el afinado de una mezcla por lotes vitrificable;
- el enfriamiento del vidrio fundido afinado obtenido y, al mismo tiempo, su conformación en la forma deseada para el artículo selectivo, y opcionalmente
- un tratamiento térmico de ceramización de dicho vidrio conformado;

caracterizado por que dicha fusión se aplica:

- 5 - sobre una mezcla por lotes vitrificables cuya composición corresponde a la indicada en la reivindicación 1 o 4 para el material mineral en cuestión, y
- 5 - en condiciones oxidantes para que el vidrio enfriado tenga una demanda química de oxígeno inferior a 0,18 mg O₂/g, obteniéndose dichas condiciones de oxidación por introducción de compuestos oxidantes en la mezcla por lotes vitrificable y/o aplicando burbujeo de oxígeno durante la fusión y/o llevando a cabo un método de fusión que conduce a una atmósfera oxidante.
- 10 9. El método según una de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado por que**:
- 15 - al menos el 1,5 % en moles de óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, en la composición del vidrio, se introducen como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable; o
- 15 - una cantidad de iones nitrato procedente de al menos un elemento que no forma el vidrio, expresada en porcentaje molar, se incluye en la mezcla por lotes vitrificable, siendo dicha cantidad de iones nitrato igual a la proporcionada cuando al menos el 1,5 % en moles de óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, en la composición del vidrio, se introducen como nitratos en la mezcla por lotes vitrificables; o
- 20 - una mezcla de iones nitrato de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio y de iones nitrato procedente de al menos un elemento que no forma el vidrio, se incluye en la mezcla por lotes vitrificable en una cantidad, expresada en porcentaje molar, equivalente a la proporcionada cuando al menos el 1,5 % en moles de óxido(s) de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio, en la composición del vidrio, se introducen como nitratos en la mezcla por lotes vitrificable.
- 25 10. El método según la reivindicación 9, **caracterizado por que** dichos nitratos se seleccionan entre nitratos de bario, sodio, potasio, amonio y de la mezcla de al menos dos de dichos nitratos.
- 30 11. El método según la reivindicación 9, **caracterizado por que** la mezcla de iones nitrato de elemento(s) constitutivo(s) del vidrio y de iones nitrato procedente de al menos un elemento que no forma el vidrio es una mezcla de al menos un nitrato seleccionado entre nitratos de bario, sodio, potasio y estroncio y de nitratos de amonio.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado por que** dicha fusión se lleva a cabo con burbujeo de oxígeno.