

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 249**

51 Int. Cl.:

C03C 3/085 (2006.01)

C03C 10/14 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2002 E 02292389 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 1300372**

54 Título: **Vitrocerámica y proceso para obtenerla**

30 Prioridad:

28.09.2001 FR 0112501

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

08.10.2018

73 Titular/es:

EUROKERA (100.0%)

B.P. 1

77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es:

COMTE, MARIE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 685 249 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Vitrocerámica y proceso para obtenerla

5 La presente invención se refiere a:

- una vitrocerámica, que es opaca, y tiene un coeficiente de expansión térmica bajo o nulo, y que contiene una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina; y
- un proceso para obtener dicha vitrocerámica.

10 Las vitrocerámicas son materiales que se conocen *per se*, y que se obtienen por tratamiento térmico de vidrios minerales.

15 Estos materiales se utilizan en diversos contextos y, especialmente, como sustratos de placas de cocina y como ventanas contra incendios (al tener resistencia a la rotura térmica y, por lo tanto, evitan la propagación de un incendio).

20 Es importante para las aplicaciones de esta naturaleza que dichas vitrocerámicas resistan no solo las altas temperaturas sino también las amplias variaciones de temperatura. En particular, en el caso de un sustrato para placas de cocina, tales variaciones de temperatura se manifiestan no solo rápidamente sino también de manera no uniforme dentro de la masa, de modo que una parte de dicho sustrato puede enfriarse o calentarse muy rápidamente, mientras que la temperatura de las otras partes puede permanecer sin cambios o puede variar mucho más lentamente. Por lo tanto, es deseable tener vitrocerámicas a disposición que tengan un coeficiente de expansión térmica muy bajo, preferiblemente con un coeficiente de expansión térmica de cero o cercano a cero.

25 Además, se conocen vitrocerámicas transparentes y opalescentes, incluso vitrocerámicas opacas.

Más específicamente:

- 30 – los documentos FR-A-1 337 180, US-A-3 617 317 y US-A-4 733 947 describen vitrocerámicas transparentes. El documento FR-A-1 337 180 también describe un tratamiento térmico a 1100-1200 °C para obtener vitrocerámicas opacas o lechosas. No se proporciona información sobre la fase cristalina de dichas vitrocerámicas opacas, sobre su coeficiente de expansión térmica;
- 35 – el artículo de GH Beall titulado: "Crystallization and Chemical Strengthening of Stuffed β -Quartz Glass-Ceramics", en la Revista de la American Ceramic Society, vol. 50., n.º 4, p. 181-190 (abril de 1967) proporciona, en general, vitrocerámicas de cuarzo β (que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina). Dicho artículo indica los intervalos de composición de vidrio que permiten obtener dichas vitrocerámicas, los intervalos de temperatura de ceramización, los intervalos de expansión de dicha vitrocerámica, la posibilidad de descomposición a alta temperatura de la fase de cuarzo β . Dicho artículo no describe una vitrocerámica opaca de expansión nula y todo el tiempo indica tiempos de ceramización de al menos 4 horas;
- 40 – la solicitud de patente EP-A-0-853 071 describe vitrocerámicas de cuarzo β y β -espodumeno (que contienen una solución sólida de cuarzo β o β -espodumeno, respectivamente, como fase cristalina). Las vitrocerámicas de cuarzo β descritas (que no son opacas) son diferentes de las de la invención;
- 45 – la solicitud de patente EP-A-1 029 830 describe vitrocerámicas de cuarzo β (que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina), que son opacas, y que tienen expansión nula. Sin embargo, dichas vitrocerámicas son diferentes de las vitrocerámicas de la invención y los tiempos de ceramización descritos son del orden de al menos 6 horas;
- 50 – la patente de los EE.UU. US-A-5.070.045 describe vitrocerámicas de cuarzo β (que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina), que tienen expansión nula, que son transparentes, y pueden obtenerse mediante un tratamiento de ceramización de menos de 2 horas. Los inventores deseaban conferir un aspecto opaco a estas vitrocerámicas. Por lo tanto, cristalizaron los precursores de vidrio de dichas vitrocerámicas a una temperatura más alta (alrededor de > 950 °C). Sin embargo, la opacificación viene acompañada de un cambio de fase cristalina: la fase principal se convierte en una solución sólida de β -espodumeno. Esta conversión tiene el inconveniente, para las aplicaciones buscadas, de estar acompañada de un aumento en el coeficiente de expansión térmica. Este último valor se acerca a $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
- 55

60 Las composiciones de vidrio descritas en el documento US-A-5.070.045 se han modificado de este modo, de acuerdo con la invención, para poder generar vitrocerámicas opacas de expansión nula. Se buscó obtener la opacificación al mismo tiempo que se evita la conversión de la fase de cuarzo β en la fase de β -espodumeno, lo que da lugar al aumento de la expansión. También debe evitarse la conversión a otras fases de alta expansión (como la espinela).

65 Se observa en esta coyuntura que la presencia de una solución sólida de cuarzo β , como fase principal, no es en sí misma una garantía para obtener una expansión nula. Como se indica en el artículo citado anteriormente, numerosos óxidos pueden entrar en la composición de esta solución sólida, en particular Li_2O , MgO , ZnO y Al_2O_3 .

De acuerdo con el contenido de cada uno de estos óxidos, la expansión de la fase cristalina y, por lo tanto, de la vitrocerámica, puede variar dentro de un intervalo muy amplio (de alrededor de -20 a $+50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para la vitrocerámica).

5 El problema técnico abordado ha sido, por lo tanto, determinar los niveles de los diversos óxidos no solo para evitar la conversión en β -espodumeno, sino más específicamente para obtener, ventajosamente en menos de dos horas, una vitrocerámica opaca con un coeficiente de expansión térmica de prácticamente cero.

10 Se observó de manera sorprendente que este resultado podría obtenerse, con respecto a la enseñanza de US-A-5.070.045, mediante la reducción del contenido de Li_2O , mientras que al mismo tiempo se limita el contenido de MgO y al aumentar el contenido de ZnO ; los contenidos de Li_2O , MgO y ZnO de los vidrios minerales precursores y de la vitrocerámica final.

15 Las vitrocerámicas de la invención son por tanto vitrocerámicas opacas que son particularmente interesantes con referencia a su coeficiente de expansión térmica y que además tienen la ventaja de poder obtenerse al final de un tratamiento térmico corto (de menos de dos horas) de sus vidrios precursores.

De acuerdo con un primer objeto, la presente invención se refiere a vitrocerámicas originales que:

- 20
- son opacos;
 - tienen un coeficiente de expansión térmica bajo o nulo (de $0 \pm 5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, ventajosamente de $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$);
 - contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina, y
 - cuya composición consiste esencialmente, en porcentaje en peso, en:

25 65 a 72 % de SiO_2
 16 a 24 % de Al_2O_3
 2 a menos del 3 % de Li_2O ,
 0 a 1 % de MgO
 3 a 5 % de ZnO
 30 0 a 1,5 % de BaO
 1,5 a 3 % de TiO_2
 0,5 a 1,8 % de ZrO_2
 con $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 \leq 4,5 \%$, y
 con la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2) > 5$,
 35 opcionalmente $\leq 2 \%$ de al menos un agente clarificante, y
 menos del 1 % de K_2O y/o Na_2O .

40 A partir de vidrios minerales que tienen la composición indicada anteriormente (para las vitrocerámicas de la invención obtenidas a partir de dichos vidrios minerales) los inventores han obtenido sorprendentemente vitrocerámicas opacas que tienen un coeficiente de expansión térmica bajo o nulo y que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina.

45 En referencia a dicha composición (de las vitrocerámicas de la invención así como de los vidrios minerales, precursores de dichas vitrocerámicas de la invención) se puede precisar lo siguiente.

El SiO_2 es un componente clásico que forma cristales minerales. Su contenido debe ser inferior al 72 % para limitar el punto de fusión y superior al 65 % para evitar la desvitrificación durante el enfriamiento.

50 El Al_2O_3 se incorpora a un contenido relativamente significativo ya que es uno de los principales constituyentes de la fase cristalina. Sorprendentemente, se observó que era más fácil de obtener un material opaco cuando dicho contenido de Al_2O_3 se incrementaba. Con un contenido de Al_2O_3 demasiado alto, la tendencia a la desvitrificación durante el enfriamiento se vuelve inaceptable.

55 El Li_2O es un elemento clave de la cristalización. Cuando se incorpora a un contenido de menos del 2 %, es difícil obtener la fase cristalina. Cuando se incorpora a un contenido superior al 3 %, la opacificación tiende a ir acompañada de una conversión en β -espodumeno.

El MgO tiende a aumentar la expansión: por esta razón su contenido está limitado al 1 %. Su presencia no es indispensable.

60 El K_2O y el Na_2O también tienden a aumentar la expansión: por esta razón su contenido (K_2O solo, Na_2O solo o $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ en combinación) está limitado al 1 %, ventajosamente al 0,5 % (la composición comprende ventajosamente menos del 0,5 % de $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Su presencia no es de ninguna manera indispensable, realmente es indeseable. Dichos elementos están ventajosamente ausentes y en realidad generalmente están presentes solo como impurezas.

65

El ZnO es una cantidad bastante importante para compensar los bajos niveles de Li₂O y MgO.

5 El TiO₂ y el ZrO₂ son los agentes de nucleación. Se incorporan en combinación (TiO₂ y ZrO₂). Para facilitar la obtención de materiales opacos, su contenido total no debe ser mayor al 4,5 %. A fin de mantener una opacidad satisfactoria, se observó que si el contenido de Al₂O₃ disminuye, el contenido total de agentes de nucleación debe disminuir. Por esta razón es altamente deseable que la relación Al₂O₃/(TiO₂+ ZrO₂) permanezca por encima de 5.

10 El BaO es un componente opcional. Permite rebajar la viscosidad del vidrio y, a partir de esto, facilita la fusión y la ceramización.

Ventajosamente, se incorpora al menos un agente clarificante en una cantidad efectiva y no excesiva. Dicha cantidad efectiva y no excesiva es inferior o igual al 2 %. Se pueden usar As₂O₃ y/o Sb₂O₃ como agentes clarificantes clásicos. No está excluido el uso de otros agentes clarificantes, tales como SnO₂, de CeO₂ y Cl.

15 Además de los constituyentes esenciales y opcionales expuestos anteriormente, las vitrocerámicas de la invención pueden contener otros constituyentes. Obviamente, contienen dichos otros constituyentes solo en una cantidad limitada (generalmente menos del 5 %, más generalmente menos del 2 %), solo en una cantidad que no pone en peligro las características de las vitrocerámicas de la invención. Por lo tanto, de ninguna manera se excluye que las vitrocerámicas de la invención contengan CaO, SrO, SnO₂ y/o P₂O₅.

20 Preferiblemente, las vitrocerámicas de la invención tienen esencialmente la siguiente composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos:

25 65 a 72 % de SiO₂
 17 a 21 % de Al₂O₃
 2 a menos del 3 % de Li₂O
 0 a 1 % de MgO
 3 a 4,5 % de ZnO
 0 a 1,5 % de BaO
 30 1,5 a 3 % de TiO₂
 0,5 a 1,8 % de ZrO₂
 con TiO₂ + ZrO₂ ≤ 4,5 %, y
 con la relación de Al₂O₃/(TiO₂ + ZrO₂) > 5
 opcionalmente ≤ 2 % de al menos un agente clarificante, y
 35 menos del 1 % (ventajosamente el 0,5 %) de K₂O y/o Na₂O.

Los intervalos preferidos indicados anteriormente se pueden considerar independientemente entre sí. Tomados en combinación, definen una composición preferida en peso de las vitrocerámicas de la invención.

40 En general, dichas vitrocerámicas de la invención tienen ventajosamente un contenido de MgO de entre el 0 y el 0,5 %.

De acuerdo con un segundo objeto, la presente invención se refiere a un proceso para obtener las vitrocerámicas de la invención. Dicho proceso comprende clásicamente:

- 45
- preparar, en estado fundido, un vidrio mineral, precursor de una vitrocerámica;
 - conformar dicho vidrio mineral fundido; y
 - tratar térmicamente dicho vidrio mineral fundido conformado.

50 De modo característico, para obtener dichas vitrocerámicas de la invención, el vidrio mineral precursor tiene una composición específica y el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura relativamente alta.

Dicho proceso de la invención en realidad comprende los siguientes pasos:

- 55 - preparar, en estado fundido, un vidrio mineral, cuya composición consiste esencialmente, en porcentaje en peso, en:

60 65 a 72 % de SiO₂
 16 a 24 % de Al₂O₃
 2 a menos del 3 % de Li₂O,
 0 a 1 % de MgO
 3 a 5 % de ZnO
 0 a 1,5 % de BaO
 65 1,5 a 3 % de TiO₂
 0,5 a 1,8 % de ZrO₂
 con TiO₂ + ZrO₂ ≤ 4,5 %, y

con la relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2) > 5$
 opcionalmente ≤ 2 % de al menos un agente clarificante, y
 menos del 1 % (ventajosamente el 0,5 %) de K_2O y/o Na_2O .

- 5 – conformar dicho vidrio mineral fundido; y
 – tratar térmicamente dicho vidrio mineral fundido conformado a una temperatura de ceramización de al menos 980 °C, generalmente a una temperatura entre 980 °C y 1150 °C.

10 Ventajosamente, el vidrio mineral precursor tiene esencialmente la siguiente composición, expresada en porcentaje en peso:

- 15 65 a 72 % de SiO_2
 17 a 21 % de Al_2O_3
 2 a menos del 3 % de Li_2O
 0 a 1 % de MgO
 3 a 4,5 % de ZnO
 0 a 1,5 % de BaO
 1,5 a 3 % de TiO_2
 0,5 a 1,8 % de ZrO_2
 20 con $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 \leq 4,5$ %, y
 la relación de $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2) > 5$
 opcionalmente ≤ 2 % de al menos un agente clarificante, y
 menos del 1 % (ventajosamente el 0,5 %) de K_2O y/o Na_2O .

25 El tratamiento térmico de ceramización se lleva a cabo a una temperatura de al menos 980 °C. Generalmente se lleva a cabo a una temperatura entre 980 °C y 1150 °C; se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura entre 1000 y 1125 °C.

30 Es muy posible e interesante obtener las vitrocerámicas de la invención con una duración del tratamiento térmico de ceramización (también llamado tiempo de ceramización) que no exceda de 2 horas.

35 No se excluye del contexto de la presente invención llevar a cabo la ceramización durante más de 2 horas. Sin embargo, a las altas temperaturas de ceramización mencionadas anteriormente, puede ser posible convertir la fase de cuarzo β en un β -espodumeno y aumentar el coeficiente de expansión térmica. El experto en la técnica podrá determinar y optimizar los parámetros del proceso (temperatura, duración, composición del vidrio mineral) para obtener las vitrocerámicas opacas esperadas.

40 De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico en cuestión incluye un calentamiento hasta la temperatura, conocida como temperatura de ceramización, seguido de un mantenimiento de dicha temperatura de ceramización. Dicho mantenimiento puede limitarse a 15 minutos. Dicha temperatura de ceramización es de al menos 980 °C, generalmente de entre 980 °C y 1150 °C, ventajosamente de entre 1000 y 1125 °C (véase más arriba).

45 Además, se ha observado que el coeficiente de expansión térmica de las vitrocerámicas de la invención varía con su temperatura de ceramización, es decir, la temperatura a la que se llevó y se mantuvo su precursor de vidrio; dicho coeficiente aumenta con dicha temperatura de ceramización. Por lo tanto, es posible determinar, en las muestras de vidrio, la temperatura de ceramización que da lugar a una vitrocerámica que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica dado, que ventajosamente es de cero, y luego llevar a cabo la producción de dicha vitrocerámica asegurando la ceramización con un mantenimiento de la temperatura de ceramización determinada previamente.

50 Por tanto, la implementación del proceso para obtener una vitrocerámica de la invención va precedida ventajosamente por una experimentación previa sobre el vidrio en cuestión, con vistas a detectar la temperatura de ceramización de dicho vidrio que genera una vitrocerámica que tiene un coeficiente de dilatación térmica que es fijo, bajo, ventajosamente de cero; dicha implementación comprende así, dentro del contexto del tratamiento térmico, el mantenimiento del vidrio a dicha temperatura de ceramización determinada previamente.

55 La invención se ilustra mediante los ejemplos a continuación (Ejemplos 1 a 3). De hecho, en la Tabla I a continuación se especifica lo siguiente:

- 60 – la composición en peso (expresada en porcentajes en peso de óxidos) de los vidrios minerales precursores (dicha composición es una de las vitrocerámicas finales);
 – las características del tratamiento térmico de dichos vidrios con vistas a su ceramización; y
 – las propiedades (coeficiente de expansión térmica, transmisión, naturaleza de la fase cristalina observada) de las vitrocerámicas obtenidas al final de dicho tratamiento térmico. La transmisión se midió en muestras pulidas de 3 mm de espesor. Las mediciones se realizaron con el iluminante C, a razón de una medición cada nm. El valor
 65 dado es la transmisión directa integrada entre 360 y 830 nm.

Tabla I

Composición (% en peso)	1	2	3
SiO ₂	69,95	66,05	70,35
Al ₂ O ₃	18,9	22	18,9
Li ₂ O	2,6	2,6	2,6
MgO	0,3	0,3	0,3
ZnO	3,5	3,5	3,5
BaO	0,85	0,85	0,85
TiO ₂	2	2,8	1,6
ZrO ₂	1,3	1,3	1,3
TiO ₂ + ZrO ₂	3,3	4,1	2,9
Al ₂ O ₃ /(TiO ₂ + ZrO ₂)	5,73	5,37	6,52
As ₂ O ₃	0,6	0,6	0,6
Tratamiento térmico de ceramización	750-150 °C: 4,5 °C/min 1050 °C: 15 min	750 °C-1000 °C: 4,5 °C/min 1000 °C: 15 min	750 °C-1125 °C: 4,5 °C/min 1125 °C: 15 min
Propiedades después de la ceramización:			
. Expansión -25 °C - 700 °C	1,5 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹	- 3 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹	1,2 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹
. Aspecto	opaco	opaco	opaco
. Transmisión (3 mm)	0,20 %	0,32 %	0,38 %
. Fase cristalina (XRD)	cuarzo β	cuarzo β	cuarzo β

5 Los lotes iniciales de vidrio se preparan de la manera habitual a partir de óxidos y/o compuestos fácilmente descomponibles tales como nitratos y carbonatos. Los materiales de los lotes se mezclan para obtener una mezcla homogénea. Se ponen aproximadamente 1200 g de un lote en un crisol de platino que se coloca en un horno eléctrico que funciona a 1650 °C durante 10 horas para fundir el lote.

10 El vidrio fundido se vierte sobre una mesa de laminación y se lamina en una lámina de un espesor de aproximadamente 6 mm que luego se somete a un recocido de manera conocida durante 1 hora a 650 °C.

La hoja recocida luego se somete a ceramización de acuerdo con el siguiente programa:

- calentamiento rápido a 750 °C;
- 15 – calentamiento a 4,5 °C/min desde 750 °C hasta una temperatura de mantenimiento (temperatura de ceramización) situada entre 1000 y 1125 °C;
- mantenimiento a dicha temperatura de ceramización seleccionada durante 15 minutos para producir una vitrocerámica.

20 El análisis de difracción de rayos X (XRD) de la vitrocerámica opaca así obtenida revela constantemente una fase cristalina de cuarzo β.

25 Con un tiempo de mantenimiento a la temperatura de ceramización relativamente corto, se ha obtenido una fase cristalina de cuarzo β que tiene un bajo coeficiente de expansión térmica. A pesar del diagrama de difracción de rayos X constante, se observa que el coeficiente de expansión térmica depende de la temperatura de ceramización y, más específicamente, que aumenta con la temperatura de ceramización. Esta observación se ha ilustrado mediante un ensayo en el que las muestras de vidrio del Ejemplo 1 de la Tabla I se mantuvieron durante 15 minutos a dos temperaturas de ceramización diferentes de la siguiente manera:

30

Temperatura de ceramización* (°C)	Coefficiente de expansión térmica (-25 °C-700 °C)
1025	-2 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹ .
1050	+1,5 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹ .

* Temperatura a la que se llevaron los vidrios (después de un calentamiento rápido hasta 750 °C seguido de un calentamiento a 4,5 °C/min desde 750 °C hasta dicha temperatura) y luego se mantuvo durante 15 minutos.

Se observa que, según la invención, es posible obtener una vitrocerámica que tenga un coeficiente de expansión térmica de cero o casi cero en virtud de una simple experimentación con un vidrio mineral precursor dado.

REIVINDICACIONES

1. Una vitrocerámica

- 5 que es opaca,
que tiene un coeficiente de expansión térmica bajo o nulo de $0 \pm 5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre -25 °C y 700 °C ,
que contiene una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina,
cuya composición consiste esencialmente, en porcentaje en peso, de:
- 10 65 a 72 % de SiO_2
16 a 24 % de Al_2O_3
2 a menos del 3 % de Li_2O
0 a 1 % de MgO
3 a 5 % de ZnO
- 15 0 a 1,5 % de BaO
1,5 a 3 % de TiO_2
0,5 a 1,8 % de ZrO_2
con $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 \leq 4,5 \%$, y
con la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2) > 5$,
- 20 opcionalmente $\leq 2 \%$ de al menos un agente clarificante, y
menos del 1 % de K_2O y/o Na_2O .

2. La vitrocerámica según la reivindicación 1, cuya composición consiste esencialmente, en porcentaje en peso, en:

- 25 65 a 72 % de SiO_2
17 a 21 % de Al_2O_3
2 a menos del 3 % de Li_2O
0 a 1 % de MgO
3 a 4,5 % de ZnO
- 30 0 a 1,5 % de BaO
1,5 a 3 % de TiO_2
0,5 a 1,8 % de ZrO_2
con $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 \leq 4,5 \%$, y
la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2) > 5$,
- 35 opcionalmente $\leq 2 \%$ de al menos un agente clarificante, y
menos del 1 % de K_2O y/o Na_2O .

3. La vitrocerámica según la reivindicación 1 o 2, cuya composición contiene del 0 al 0,5 % de MgO .

- 40 4. Un proceso para obtener una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:

– preparar, en estado fundido, un vidrio mineral cuya composición consiste esencialmente, en porcentaje en peso de

- 45 65 a 72 % de SiO_2
16 a 24 % de Al_2O_3
2 a menos del 3 % de Li_2O
0 a 1 % de MgO
3 a 5 % de ZnO
- 50 0 a 1,5 % de BaO
1,5 a 3 % de TiO_2
0,5 a 1,8 % de ZrO_2
con $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 \leq 4,5 \%$, y
con la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2) > 5$,
- 55 opcionalmente $\leq 2 \%$ de al menos un agente clarificante, y
menos del 1 % de K_2O y/o Na_2O .

- conformar dicho vidrio mineral fundido; y

- 60 - tratar térmicamente dicho vidrio mineral fundido conformado a una temperatura de ceramización de al menos 980 °C , ventajosamente a una temperatura de entre 980 °C y 1150 °C .

5. El proceso de la reivindicación 4, en el que la composición de dicho vidrio mineral consiste esencialmente, en porcentaje en peso, de:

65

- 65 a 72 % de SiO₂
17 a 21 % de Al₂O₃
2 a menos del 3 % de Li₂O
0 a 1 % de MgO
5 3 a 4,5 % de ZnO
0 a 1,5 % de BaO
1,5 a 3 % de TiO₂
0,5 a 1,8 % de ZrO₂
con TiO₂ + ZrO₂ ≤ 4,5 %, y
10 la relación Al₂O₃/(TiO₂ + ZrO₂) > 5,
opcionalmente ≤ 2 % de al menos un agente clarificante, y
menos del 1 % de K₂O y/o Na₂O.
- 15 6. El proceso según la reivindicación 4 o 5, en el que la duración de dicho tratamiento térmico no supera las 2 horas.
- 20 7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que su implementación va precedida de una experimentación previa sobre el vidrio mineral en cuestión, con vistas a detectar la temperatura de ceramización de dicho vidrio que genera una vitrocerámica de un bajo coeficiente de expansión térmica determinado, que ventajosamente es de cero; dicha implementación comprende así, en el contexto del tratamiento térmico, mantener el vidrio a dicha temperatura predeterminada de ceramización.