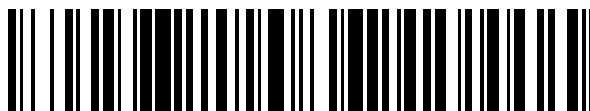


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 663**

51 Int. Cl.:

C03B 32/02	(2006.01)
C03C 3/085	(2006.01)
C03C 4/02	(2006.01)
H05B 3/74	(2006.01)
C03C 10/00	(2006.01)
C03C 3/087	(2006.01)
F24C 15/10	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2014 PCT/FR2014/050438**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2014 WO14132005**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2014 E 14713195 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2961704**

54 Título: **Vitrocerámica de tipo aluminosilicato de litio que contiene una disolución sólida de β -espodumena**

30 Prioridad:

28.02.2013 FR 1351769
20.03.2013 US 201361803577 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2018

73 Titular/es:

EUROKERA S.N.C. (100.0%)
1 Avenue du Général de Gaulle, Chierry
02400 Château-Thierry, FR

72 Inventor/es:

PLEVACOVA, KAMILA;
JOUSSEAUME, CÉCILE;
VILATO, PABLO y
LECOMTE, EMMANUEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 685 663 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 de tipo aluminosilicato de litio que contiene una disolución sólida de β -espodumena

La presente invención se refiere al campo de las vitrocerámicas. Más precisamente, se refiere a una vitrocerámica que presenta un aspecto particular en reflexión, así como una curva de transmisión controlada, así como a los artículos hechos de tal vitrocerámica, en especial placas de cocina, y a los vidrios precursores de tales vitrocerámicas.

En una aplicación como placa de cocción, en especial para dispositivos de calentamiento del tipo radiante, es necesario que la placa responda a ciertas exigencias en cuanto a sus propiedades ópticas, tanto en el ámbito del visible como en el del infrarrojo. En particular, es importante que los elementos de calefacción se puedan disimular cuando no están en funcionamiento, pero que sean bien visibles cuando funcionan. También es importante la eficacia energética de los dispositivos, con el fin de reducir tanto como se pueda el tiempo de cocción de los alimentos. El aspecto estético de la placa es también un aspecto a tener en cuenta, en especial para que la placa se integre perfectamente en las cocinas. Las placas de cocción de vitrocerámica más corrientes en el mercado, y descritas por ejemplo en el documento de la patente US 5.070.045, son vitrocerámicas del tipo aluminosilicato de litio que contienen una fase cristalina constituida esencialmente por una disolución sólida de cuarzo- β , transparentes, pero con una transmisión luminosa muy débil y que presentan un aspecto negro cuando se integran en la mayoría de las cocinas. Con el fin de mejorar todavía más esta integración, puede ser interesante disponer de placas de cocción que presenten otros aspectos. En particular, resultarían especialmente apreciadas las placas de cocción con una tonalidad gris.

El uso de vitrocerámicas transparentes que contienen una disolución sólida de cuarzo- β como fase cristalina principal ha demostrado no adaptarse a la obtención de tales aspectos ópticos, ya que debido a su transmisión luminosa muy baja (impuesta por la aplicación), aparecen siempre negras, independientemente de cual sea su verdadero color en transmisión.

Para obtener tales tonos, una posibilidad consiste en revestir la superficie de una vitrocerámica clara con un revestimiento coloreado, por ejemplo, con una resina que resista al calor o con un esmalte. Sin embargo, pocas resinas son compatibles con las altas temperaturas que sufre la placa en el caso de un calentamiento radiante. Además, el depósito de resina o de esmalte implica una etapa adicional, costosa, en el procedimiento de fabricación de las placas de cocción. Por tanto, existe la necesidad de disponer de placas de cocción adaptadas al calentamiento radiante y que presentan el aspecto óptico deseado sin tener que añadir una resina o un esmalte sobre toda la superficie de la placa.

Con ese fin, la invención tiene por objeto, en primer lugar, una vitrocerámica de tipo aluminosilicato de litio que contiene una disolución sólida de β -espodumena y que presenta, para un espesor de 4 mm:

- un factor de transmisión luminosa comprendido en el intervalo que va de 0,3 a 2 %, en especial de 0,6 a 1,7 %;
- una transmisión óptica para una longitud de onda de 625 nm superior a 2,0 %, es especial superior a 3,0 %;
- una transmisión óptica para una longitud de onda de 950 nm comprendida en un intervalo que va de 50 a 75 %;
- una transmisión óptica para una longitud de onda de 1600 nm de al menos 50 % y
- coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* , en reflexión difusa para un iluminante D65 y un observador de referencia a 2° tales como: $15,0 \leq L^* \leq 40,0$; $-3,0 \leq a^* \leq 3,0$ y $-10,0 \leq b^* \leq 3,0$.

Además, dicha vitrocerámica es tal que su composición química comprende los siguientes constituyentes, que varían dentro de los límites ponderales definidos a continuación:

SnO_2	0,2 – 0,6 %, específicamente 0,25 – 0,5 %
V_2O_5	0,015 – 0,070 %, específicamente 0,015 – 0,050 %
Cr_2O_3	0,01 - 0,04 % o Bi_2O_3 0,05 – 3,0 %
Fe_2O_3	0,05 - <0,15 %
$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	< 0,1 %, específicamente < 0,05 %

En el presente texto, todos los contenidos se expresan en porcentajes en peso.

Preferiblemente, el contenido de V_2O_5 es como máximo de 0,060 %.

La disolución sólida de β -espodumena representa al menos 20 %, específicamente 30 % o 40 % en peso de la

fracción cristalizada total. Preferiblemente, la vitrocerámica según la invención comprende una disolución sólida de β -espodumena como fase cristalina principal. En ciertos casos, la disolución sólida de β -espodumena puede representar más del 50 %, específicamente 60 % e incluso 70 % u 80 % en peso de la fracción cristalina total. Incluso, la vitrocerámica según la invención puede comprender a veces una disolución sólida de β -espodumena como fase cristalina única. Además de la disolución sólida de β -espodumena, la vitrocerámica puede comprender una disolución sólida de cuarzo- β . En consecuencia, la fracción cristalizada puede comprender, de forma ventajosa, una mezcla de disolución sólida de β -espodumena y de disolución sólida de cuarzo- β , en proporciones másicas de al menos 20:80, específicamente 40:60 incluso 50:50 e incluso 60:40 o 70:30. En algunos casos, esta proporción puede ser incluso de al menos 80:20, 90:10 o 95:5. Las cantidades de una fase cristalina dada se pueden determinar en difracción de rayos X mediante el método de Rietveld. La fracción cristalina representa normalmente al menos 60 %, específicamente 70 % e incluso 75 % en peso de la vitrocerámica.

Los inventores han puesto a punto esta combinación de características ópticas y químicas, que permite alcanzar propiedades únicas, tanto en términos de aspecto estético (color gris más o menos claro y eventualmente que tira hacia el marrón) como de características funcionales. Las distintas ventajas de la invención aparecerán a lo largo de la presente descripción.

El factor de transmisión luminosa (en el sentido de la norma EN410) para un espesor de 4 mm está comprendido en un intervalo que va de 0,3 a 2 %, específicamente de 0,6 a 1,7 % e incluso de 1,0 a 1,7 %, más específicamente de 1,1 a 1,6 %. Para factores bajos de transmisión luminosa, los elementos de calefacción (en especial los de tipo radiante) no son visibles cuando están en servicio, lo que plantea problemas de seguridad. Por el contrario, cuando el factor de transmisión luminosa es muy alto, los elementos calefactores son visibles incluso cuando están fuera de servicio, lo que plantea problemas estéticos.

La transmisión óptica para una longitud de onda de 625 nm es superior a 2,0 %, específicamente superior a 3,0 % o 4,0 %, preferiblemente superior a 4,5 o incluso 5,0 %. Normalmente, como máximo es de 50 %. De esta manera, los indicadores rojos, utilizados habitualmente para las placas de cocción, son perfectamente visibles a través de la vitrocerámica.

La transmisión óptica para una longitud de onda de 950 nm está comprendida en un intervalo que va de 50 a 75 %, específicamente de 55 a 70 %, lo que permite la utilización de teclas de control electrónico convencionales, que emiten y reciben a esta longitud de onda.

La transmisión óptica para una longitud de onda de 1600 nm es de al menos 50 %, y está comprendida específicamente en un intervalo que va de 55 a 80 %, e incluso de 60 a 75 %. Esta transmisión afecta a los rendimientos térmicos de la placa, demasiado bajos si la propia transmisión es demasiado baja y que pueden provocar un calentamiento excesivo y peligroso cuando la transmisión es demasiado elevada.

El color obtenido en reflexión es tal que las coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* en reflexión difusa para un iluminante D65 y un observador de referencia a 2° verifican las siguientes desigualdades: $15,0 \leq L^* \leq 40,0$; $-3,0 \leq a^* \leq 3,0$ y $-10,0 \leq b^* \leq 3,0$.

Las coordenadas colorimétricas respetan preferiblemente una al menos de las siguientes desigualdades, incluso dos o las tres de esas desigualdades:

- $20,0 \leq L^* \leq 30,0$;
- $-1,5 \leq a^* \leq 1,5$;
- $-5,0 \leq b^* \leq 1,0$.

Las coordenadas colorimétricas se calculan a partir de un espectro en reflexión difusa, obtenido por medio de un espectrofotómetro provisto de una esfera integradora, bajo incidencia perpendicular y después de sustracción de la reflexión especular y de una línea de base obtenida por la misma medida realizada sobre Spectralon®.

Los inventores han podido poner de manifiesto, tras largos trabajos que la curva de transmisión y el tono en reflexión único buscados se podían conseguir de manera sorprendente gracias a la presencia de una disolución sólida de β -espodumena combinada con una elección particular de colorantes y de agentes de afinado, en cantidades bien precisas. Los valores elevados de L^* dan fe de la importancia de la reflexión difusa, debida a la presencia de cristales de β -espodumena.

La composición contiene SnO_2 como agente de afinado. El afinado es tanto más fácil de poner en práctica y tiene un rendimiento tanto mayor cuanto mayor es la cantidad presente de SnO_2 . Sin embargo, conviene minimizar, incluso evitar, cualquier fenómeno de desvitrificación y controlar la influencia de dicho SnO_2 sobre la transmisión y la reflexión ópticas. En efecto, el óxido de estaño es capaz de reducir el vanadio y el hierro presentes, durante la ceramización. Se necesita un contenido de SnO_2 de 0,2 a 0,6 % en masa, en especial de 0,25 a 0,5 % e incluso como máximo de 0,4 %.

Las vitrocerámicas según la invención no contienen ni As_2O_3 , ni Sb_2O_3 , o no contienen más que trazas de al menos uno de estos compuestos tóxicos, estando presente el SnO_2 en lugar de estos agentes de afinado convencionales. Si están presentes trazas de al menos de uno de estos compuestos, es en calidad de producto contaminante, debido a *priori* a la presencia en la carga de materias primas vitrificable de materiales reciclados de tipo calcín (procedentes de antiguas vitrocerámicas afinadas con estos compuestos). En cualquier caso, solo es posible que estén presentes trazas de estos compuestos tóxicos: $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 < 1000$, incluso 500 ppm.

El V_2O_5 es un colorante principal de las vitrocerámicas según la invención. En efecto, el V_2O_5 , en presencia de SnO_2 , oscurece de forma significativa el vidrio durante su ceramización (ver más arriba). El V_2O_5 es responsable de la absorción, principalmente por debajo de 700 nm y es posible, en su presencia, conservar una transmisión suficientemente elevada a 950 nm y en el infrarrojo. Ha resultado adecuada una cantidad de V_2O_5 comprendida en el intervalo que va de 0,015 a 0,070 %, en especial de 0,015 a 0,060 %, más particularmente de 0,015 a 0,050 e incluso de 0,015 a 0,035 %.

La invención emplea la combinación de V_2O_5 con al menos otro colorante principal escogido entre Cr_2O_3 , Bi_2O_3 y su mezcla.

Según un modo de realización, la vitrocerámica comprende V_2O_5 y Cr_2O_3 (en las cantidades previamente citadas y las que se explicitan más adelante), pero no Bi_2O_3 . Así, el contenido en peso de Cr_2O_3 está comprendido en un intervalo que va de 0,01 a 0,04 %, en especial de 0,015 a 0,035 %, incluso de 0,02 % a 0,03 % y el contenido de Bi_2O_3 es nulo.

Según otro modo de realización, la vitrocerámica comprende V_2O_5 y Bi_2O_3 (en las cantidades previamente citadas y las que se explicitan más adelante), pero no Cr_2O_3 . Así, el contenido en peso de Bi_2O_3 está comprendido en un intervalo que va de 0,05 a 3,0 %, en especial de 0,1 a 2,0 %, incluso de 0,2 o 0,3 a 1,0 % y el contenido de Cr_2O_3 es nulo.

Según otro modo de realización, la vitrocerámica comprende V_2O_5 , Bi_2O_3 y Cr_2O_3 (en las cantidades previamente citadas y las que se explicitan más adelante). En este caso, el contenido en peso de Cr_2O_3 está comprendido preferiblemente en un intervalo que va de 0,01 a 0,03 %, en especial de 0,015 a 0,025 % y el contenido en peso de Bi_2O_3 está comprendido en un intervalo que va de 0,1 a 1 %, en especial de 0,2 a 0,5 %.

Cuando está presente el Cr_2O_3 , su cantidad en peso está comprendida de manera ventajosa en un intervalo que va de 0,015 a 0,035 %, en especial de 0,02 a 0,03 %. Cuando está presente el Bi_2O_3 , su cantidad en peso está comprendida de manera ventajosa en un intervalo que va de 0,1 a 2,0 %, en especial de 0,2 a 1,5 % e incluso de 0,2 a 1,0 %.

Las vitrocerámicas según la invención tienen generalmente una transmisión óptica para una longitud de onda de 450 nm inferior a 0,1 %.

El óxido de hierro conduce a una absorción principalmente en el infrarrojo y su contenido debe ser de al menos 500 ppm, de forma ventajosa de al menos 700 ppm, para obtener la transmisión necesaria. Si su contenido alcanza o sobrepasa 1500 ppm, la absorción en el infrarrojo es demasiado alta en la vitrocerámica, pero también en el vidrio inicial, lo que la hace más difícil de fundir y de afinar. De manera ventajosa, la cantidad en peso de óxido de hierro está comprendida entre 700 y 1200 ppm (0,07 a 0,12 %).

No se excluye del alcance de la invención que la composición de las vitrocerámicas comprenda, en cantidades más o menos significativas, además de V_2O_5 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 y Cr_2O_3 , al menos otro colorante, tales como CoO , CuO , MnO_2 , NiO , CeO_2 . En especial, se puede utilizar el óxido de manganeso MnO_2 para conferir un tono que tira un poco más hacia el marrón. Sin embargo, no es cuestión de que la presencia de dicho colorante adicional (al menos uno) influya de manera significativa en la curva de transmisión óptica y en el aspecto en reflexión que se buscan. Conviene en especial vigilar las interacciones eventuales, capaces de modificar de forma significativa dicha curva de transmisión óptica o dicho aspecto en reflexión, incluso con tasas bajas de colorantes...

Así, el CoO no puede estar presente *a priori* más que en cantidades muy pequeñas, en la medida en que este elemento absorbe fuertemente en el infrarrojo y de forma no desdeñable a 625 nm y proporciona una coloración azul en reflexión. Preferiblemente, la composición química de la vitrocerámica comprende menos de 200 ppm, de forma ventajosa 100 ppm e incluso 50 ppm o 30 ppm de óxido de cobalto.

De la misma forma, el contenido de NiO es preferiblemente como máximo de 500 ppm, en especial de 200 ppm, incluso nulo, con excepción de las inevitables trazas. El contenido de CeO_2 es preferiblemente como máximo de 0,5 %, en especial 0,1 % e incluso nulo, salvo impurezas inevitables. El contenido de MnO_2 es preferiblemente como máximo de 0,5 %, en especial 0,1 % e incluso nulo, salvo impurezas inevitables. El contenido de CuO es preferiblemente como máximo de 500 ppm, en especial de 200 ppm e incluso nulo, salvo impurezas inevitables.

Preferiblemente, la composición de las vitrocerámicas según la invención no comprende auxiliares de afinado tales como F y Br. No comprende F y Br, con excepción de las inevitables trazas. Esto es particularmente ventajoso en vista del precio y/o de la toxicidad de estos compuestos. En el seno de las composiciones de la invención, la

presencia de auxiliar(es) de afinado(s) es, *a priori*, superflua, en la medida en que el SnO₂ está presente en las cantidades indicadas.

La composición de base de las vitrocerámicas de la invención puede variar en una amplia medida. Preferiblemente, la composición química de la vitrocerámica comprende los siguientes constituyentes, que varían entre los límites ponderales definidos a continuación:

5	SiO ₂	60 – 72 %
	Al ₂ O ₃	18 – 23 %
	Li ₂ O	2,5 – 4,5 %
	MgO	0 – 3 %
10	ZnO	1 – 3 %
	TiO ₂	1,5 – 4 %
	ZrO ₂	0 – 2,5 %
	BaO	0 – 5 %
	SrO	0 – 5 %
15	con BaO + SrO	0 – 5 %
	CaO	0 – 2 %
	Na ₂ O	0 – 1,5 %
	K ₂ O	0 – 1,5 %
	P ₂ O ₅	0 – 5 %
20	B ₂ O ₃	0 – 2 %

Estas composiciones se prestan perfectamente a la fusión del vidrio precursor y luego a la ceramización y, en especial, al desarrollo de la disolución sólida de β-espodumena.

Preferiblemente, el contenido en peso de MgO es de como máximo 2 %, en especial 1 %. El contenido ponderal de CaO es ventajosamente de como máximo el 1 %, en especial 0,5 %. La suma de los contenidos en peso de Na₂O y K₂O es, preferiblemente, como máximo de 1 %, en especial 0,5 %. El contenido ponderal de BaO es ventajosamente de como máximo el 3 %, en especial el 2 % e incluso 1 %. Estos diferentes intervalos preferidos, ya sea solos o combinados, permiten reducir el coeficiente de dilatación térmica de la vitrocerámica.

Preferiblemente, la suma de los contenidos de SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, BaO, SrO, CaO, Na₂O, Li₂O, K₂O, P₂O₅, B₂O₃, SnO₂, V₂O₅, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Bi₂O₃, es de al menos 98 %, en especial 99 %.

La invención tiene también por objeto un artículo que comprende una vitrocerámica según la invención. De manera ventajosa, dicho artículo está constituido en su totalidad por una vitrocerámica según la invención. Dicho artículo es, en especial, una placa de cocción, un utensilio de cocción o la solera de un horno de microondas. De forma ventajosa, la placa de cocción está integrada en un dispositivo de cocción, en particular de tipo radiante, que comprende al menos un elemento calefactor por radiación. La placa de cocción puede estar revestida de una decoración en esmalte.

En particular, cuando la placa de cocción posee elementos calefactores por radiación (de tipo "radiante"), el coeficiente de dilatación térmica lineal entre 20 y 700 °C de la vitrocerámica es, de manera ventajosa, como máximo de 10·10⁻⁷/K.

Asimismo, se describe un vidrio de aluminosilicato de litio, precursor de las vitrocerámicas de la invención, tales como las descritas previamente. Dicho vidrio presenta la composición másica de dichas vitrocerámicas, tal como se hace explícito más arriba. De forma accesoria, se puede notar que dichos vidrios precursores presentan ventajosamente una transmisión óptica para cualquier longitud de onda comprendida entre 1000 y 2500 nm superior al 60 %, para un espesor de 3 mm. Entonces se facilitan su fusión y afinado.

Por último, la invención tiene por objeto un procedimiento de elaboración de una vitrocerámica según la invención, que comprende el tratamiento térmico de una carga de materias primas vitrificable, en condiciones que aseguren sucesivamente su fusión, afinado y luego ceramización, caracterizado porque dicha carga presenta una composición que permite obtener una vitrocerámica según la invención.

- 5 La ceramización se realiza a temperaturas que permiten el desarrollo de la disolución sólida de β -espodumena. La temperatura de ceramización adecuada, que puede variar en función de la matriz vidriera, se puede escoger después de análisis térmico diferencial, que permite la determinación de la temperatura de cristalización de la fase de cuarzo- β y luego, a una temperatura más elevada, de la temperatura a la cual tiene lugar la transformación (no reversible) de cuarzo- β a β -espodumena. Preferiblemente, la temperatura de ceramización es de al menos 950 °C, en especial 970 °C e incluso 1000 o 1020 °C.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención de manera no limitadora.

Se han fundido, en la forma conocida, diferentes vidrios cuya composición química (cantidades en pesos de óxidos) se dan en las tablas 1 y 2 que van a continuación.

10 Tabla 1

	C1	1	2	3
SiO ₂	65,53	65,45	65,02	65,20
Al ₂ O ₃	20,48	20,65	20,48	20,48
Li ₂ O	3,75	3,75	3,75	3,75
Na ₂ O	0,56	0,60	0,56	0,56
K ₂ O	0,23	0,22	0,23	0,23
MgO	0,24	0,37	0,24	0,24
ZnO	1,51	1,52	1,51	1,51
BaO	2,55	2,46	2,55	2,55
CaO	0,36	0,45	0,36	0,36
TiO ₂	3,02	2,96	3,02	3,02
ZrO ₂	1,35	1,30	1,35	1,35
SnO ₂	0,29	0,31	0,29	0,29
V ₂ O ₅	0,0171	0,0355	0,0200	0,0200
Fe ₂ O ₃	0,0804	0,1220	0,1200	0,1200
Cr ₂ O ₃		0,0215		0,0200
Bi ₂ O ₃			0,50	0,30
CoO	0,0289	0,0015		

Tabla 2

	4	5	6	7	8
SiO ₂	65,59	65,57	65,55	65,49	64,91
Al ₂ O ₃	20,48	20,69	20,68	20,48	20,73
Li ₂ O	3,75	3,76	3,76	3,75	3,75
Na ₂ O	0,28	0,3	0,6	0,28	0,6
K ₂ O	0,12	0,12	0,22	0,12	0,22
MgO	0,24	0,37	0	0,37	0,37
ZnO	1,51	1,52	1,52	1,51	1,51

ES 2 685 663 T3

BaO	2,55	2,46	2,46	2,55	2,45
CaO	0,36	0,45	0,45	0,36	0,44
TiO ₂	3,02	2,97	2,97	3,02	2,96
ZrO ₂	1,35	1,3	1,3	1,35	1,3
SnO ₂	0,29	0,31	0,31	0,29	0,31
V ₂ O ₅	0,0200	0,0355	0,0355	0,0200	0,0550
MnO ₂				0,4	
Fe ₂ O ₃	0,1200	0,1220	0,1220	0,1200	0,1248
Cr ₂ O ₃	0,0200	0,0215	0,0215	0,0200	0,0233
Bi ₂ O ₃	0,30				
CoO		0,0015	0,0015		
As ₂ O ₃					0,083

La composición C1 (de comparación) no contiene ni Bi₂O₃ ni Cr₂O₃. Las otras composiciones son conformes a la invención.

- 5 A continuación, se han ceramizado las placas de vidrio según diferentes ciclos, caracterizados por temperaturas de ceramización y tiempos de estancia a estas temperaturas diferentes. El ciclo de ceramización se realiza mediante un calentamiento rápido hasta 650 °C seguido de una subida hasta 820 °C a una velocidad de 5 °C/minuto y por último una subida hasta la temperatura de ceramización a una velocidad de 15 °C/minuto, seguida del mantenimiento a esta temperatura.

Las tablas 3 y 4 que van a continuación recapitulan los resultados obtenidos, indicando:

- 10 - el tipo de vidrio utilizado para la ceramización;
- la temperatura de ceramización, indicada por T y expresada en °C;
- el tiempo de estancia a la temperatura de ceramización, indicado por t y expresado en minutos;
- el espesor de la placa, indicado por e y expresado en mm;
- 15 - las propiedades de transmisión en el espesor real, calculadas a partir de un espectro de transmisión realizado por espectrofotometría: el factor de transmisión luminosa en el sentido de la norma EN 410, indicado por TL; las transmisiones para una longitud de onda de 625 nm (indicada T625), de 950 nm (indicada T950) y de 1600 nm (indicada TL1600);
- 20 - las coordenadas colorimétricas L*a*b* en reflexión difusa, calculadas a partir de un espectro de reflexión difusa, obtenido por medio de un espectrofotómetro provisto de una esfera integradora, con incidencia perpendicular y después de la sustracción de la reflexión especular y de una línea de base obtenida para la misma medida realizada en Spectralon®;
- el tipo de cristales: Q designa el cuarzo-β como fase cristalina principal y S la presencia significativa de β-espodumena como fase cristalina.

Tabla 3

	A	B	C	D	E	F
Vidrio	1	1	1	C1	2	3
T (°C)	930	1020	1020	1020	1020	1020
t (min)	4	10	12	10	10	10

ES 2 685 663 T3

e (mm)	4,08	3,90	3,90	4,21	4,24	3,67
TL (%)	1,1	0,85	0,62	0,86	0,40	1,90
T625 (%)	3,6	3,3	3,8	34,6	22,1	37,8
T950 (%)	61,1	60,9	59,7	66,3	51,5	65,9
T1600 (%)	65,4	64,9	64,9	62,7	66,3	70,1
L*	1,7	22,6	23,2	20,9	38,4	25,3
a*	0,1	-0,5	-0,5	7,7	1,8	0,8
b*	-0,6	-2,5	-2,6	-19,4	-7,8	-6,8
Cristales	Q	S	S	S	S	S

Tabla 4

	G	H	I	J	K
Vidrio	4	5	6	7	8
T (°C)	1020	1020	1020	1020	1020
t (min)	10	10	10	10	10
e (mm)	4,14	3,89	3,82	4,00	4,00
TL (%)	1,12	0,67	1,04	0,45	1,04
T625 (%)	29,6	2,4	3,7	2,1	3,95
T950 (%)	59,7	60,1	64,3	52,0	61,0
T1600 (%)	67,3	65,9	68,6	50,9	65,0
L*	29,9	17,0	20,1	16,5	21,6
a*	-1,5	1,4	1,0	0,5	-0,4
b*	-2,6	-6,6	-7,9	-4,3	-1,3
Cristales	S	S	S	S	S

5 El ejemplo de comparación A, si bien posee características de transmisión interesantes y conformes a las exigencias, presenta un aspecto en reflexión que no es el buscado ya que aparece negro. Está cristalizado sustancialmente en forma de cuarzo- β , debido a que la temperatura de ceramización es demasiado baja como para permitir el crecimiento de cristales de β -espodumena.

Cuando el mismo vidrio se ceramiza a temperatura más alta de forma que se hagan crecer cristales de tipo de β -

espodumena, caso de los ejemplos según la invención B y C, las propiedades de transmisión se conservan sensiblemente, pero el aspecto en reflexión difusa se modifica totalmente, como lo indica el valor más elevado de L^* . Las muestras presentan el tono gris buscado.

5 En el caso del ejemplo de comparación D, en el que la vitrocerámica tiene la composición de comparación C1, incluso ceramizada de forma que se hagan crecer cristales de tipo β -espodumena, presenta en cambio un tono azul en reflexión, caracterizado en particular por un valor de b^* muy negativo y un valor de a^* demasiado alto.

Respecto de los ejemplos B y C, el ejemplo E posee a la vez un factor de transmisión luminosa más bajo y un tono gris en reflexión más claro. Los ejemplos F a K son otros ejemplos según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Vitrocerámica del tipo aluminosilicato de litio que contiene una disolución sólida de β -espodumena que representa al menos 20 % en peso de la fracción cristalizada total, y que presenta, para un espesor de 4 mm:

- 5 - un factor de transmisión luminosa comprendido en el intervalo que va de 0,3 a 2 %, en especial de 0,6 a 1,7 %;
- una transmisión óptica para una longitud de onda de 625 nm superior a 2,0 %, es especial superior a 3,0 %;
- 10 - una transmisión óptica para una longitud de onda de 950 nm comprendida en un intervalo que va de 50 a 75 %;
- una transmisión óptica para una longitud de onda de 1600 nm de al menos 50 % y
- coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* , en reflexión difusa para un iluminante D65 y un observador de referencia a 2° tales como: $15,0 \leq L^* \leq 40,0$; $-3,0 \leq a^* \leq 3,0$ y $-10,0 \leq b^* \leq 3,0$;

15 siendo dicha vitrocerámica tal que su composición química comprende los siguientes constituyentes, que varían dentro de los límites ponderales definidos a continuación:

SnO_2	0,2 – 0,6 %, específicamente 0,25 – 0,5 %
V_2O_5	0,015 – 0,070 %, específicamente 0,015 – 0,050 %
Cr_2O_3	0,01 - 0,04 % o Bi_2O_3 0,05 – 3,0 %
Fe_2O_3	0,05 - <0,15 %
20 $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	< 0,1 %, específicamente < 0,05 %.

2. Vitrocerámica según la reivindicación 1, tal que el contenido de V_2O_5 es como máximo de 0,060 %.

3. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una disolución sólida de β -espodumena como fase cristalina principal.

25 4. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el contenido ponderal de SnO_2 es como máximo de 0,4 %.

5. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el contenido ponderal de Fe_2O_3 es de al menos 0,07 % y como máximo de 0,12 %.

6. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el contenido ponderal de Bi_2O_3 es de al menos 0,1 % y como máximo de 1,5 %.

30 7. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, tal que el contenido ponderal de Cr_2O_3 es de al menos 0,02 % y como máximo de 0,035 %.

8. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, cuya composición química comprende menos de 200 ppm, específicamente menos de 100 ppm de óxido de cobalto.

35 9. Vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes, cuya composición química comprende los siguientes constituyentes, que varían entre los límites ponderales definidos a continuación:

SiO_2	60 – 72 %
Al_2O_3	18 – 23 %
Li_2O	2,5 – 4,5 %
MgO	0 – 3 %
40 ZnO	1 – 3 %
TiO_2	1,5 – 4 %
ZrO_2	0 – 2,5 %
BaO	0 – 5 %

	SrO	0 – 5 %
	con BaO + SrO	0 – 5 %
	CaO	0 – 2 %
	Na ₂ O	0 – 1,5 %
5	K ₂ O	0 – 1,5 %
	P ₂ O ₅	0 – 5 %
	B ₂ O ₃	0 – 2 %

10 **10.** Vitrocerámica según la reivindicación precedente, tal que la suma de los contenidos de SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, BaO, SrO, CaO, Na₂O, Li₂O, K₂O, P₂O₅, B₂O₃, SnO₂, V₂O₅, Fe₂O₃, Cr₂O₃, Bi₂O₃, es de al menos 98 %, en especial 99 %.

11. Artículo, específicamente placa de cocción, que comprende una vitrocerámica según una de las reivindicaciones precedentes.

15 **12.** Procedimiento de elaboración de una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende el tratamiento térmico de una carga de materias primas vitrificable, en condiciones que aseguran, sucesivamente, su fusión, afinado y luego ceramización, caracterizado porque dicha carga presenta una composición que permite obtener una vitrocerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.