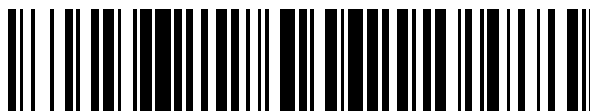


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 496**

51 Int. Cl.:

C03C 3/085 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2013** **PCT/EP2013/060099**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013** **WO13171288**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2013** **E 13723135 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 2850036**

54 Título: **Vitrocerámicas de beta-cuarzo transparentes, esencialmente incoloras y no difusoras; artículos realizados con dichas vitrocerámicas; vidrios precursores**

30 Prioridad:

15.05.2012 FR 1254420

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

16.11.2020

73 Titular/es:

EUROKERA (100.0%)

B.P. 1 Jouarre

77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es:

MELSCOET-CHAUVEL, ISABELLE y

COMTE, MARIE JACQUELINE MONIQUE

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María

ES 2 793 496 T3

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

DESCRIPCIÓN

Vitrocerámicas de beta-cuarzo transparentes, esencialmente incoloras y no difusoras; artículos realizados con dichas vitrocerámicas; vidrios precursores

La invención se refiere al campo de las vitrocerámicas de β -cuarzo transparentes, esencialmente incoloras y no difusoras. Más particularmente trata de:

- vitrocerámicas transparentes, esencialmente incoloras y no difusoras del tipo de aluminosilicato de litio, que contienen una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal, libre de As_2O_3 y de Sb_2O_3 ;
- artículos realizados con dichas vitrocerámicas;
- vidrios de aluminosilicato de litio, precursores de tales vitrocerámicas; así como
- procedimientos para elaborar dichas vitrocerámicas y dichos artículos realizados con dichas vitrocerámicas.

Las vitrocerámicas de la invención, cuya composición no contiene As_2O_3 ni Sb_2O_3 , muestran propiedades ópticas muy interesantes, particularmente en términos de transmisión, no difusión e índice de amarillez. Además, presentan baja expansión térmica y se obtienen con facilidad en la medida en que sus vidrios precursores presentan una baja viscosidad a alta temperatura, viscosidades en estado líquido compatibles con su procedimiento de formación y ciclos de ceramización de corta duración.

El solicitante ha estado produciendo (a partir de vidrios precursores de aluminosilicato de litio) y comercializando, desde principios de los años 90, vitrocerámicas de β -cuarzo con bajos coeficientes de expansión térmica ($<10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 25 y 700 °C, o incluso comprendidos entre -3 y $+3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 25 y 700 °C). Dichas vitrocerámicas se utilizan, por ejemplo, como placas superiores de cocina, utensilios de cocina, placas de hornos de microondas, ventanas de chimeneas, rellenos de chimenea, puertas y ventanas ignífugas, ventanas de estufas y hornos, especialmente con pirólisis o catálisis y escudos (blindajes transparentes). Dichas vitrocerámicas pueden ser de color (véanse, en particular, las placas superiores de cocina negras) o transparentes y sin color (véanse, en particular, la mayoría de las puertas y ventanas ignífugas, las placas superiores de cocina para el calentamiento por inducción (con capas inferiores de color que se desea que sean perfectamente visibles) y los escudos).

Para obtener tales vitrocerámicas (más concretamente, para eliminar inclusiones de gas de la masa precursora de vidrio fundido), los agentes de afinado convencionales, As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , han sido utilizados durante mucho tiempo. El uso de estos agentes de afinado convencionales se ilustra notablemente en las patentes de Estados Unidos n.º 4.438.210 y n.º 5.070.045. Dicha patente de Estados Unidos n.º 4.438.210 enseña que la interacción Ti-Fe sería responsable de la aparición de una coloración en la ceramización y que la ausencia de MgO daría la posibilidad de evitar esta coloración; ello, en presencia de As_2O_3 .

En vista de la toxicidad de As_2O_3 y de las regulaciones cada vez más estrictas en vigor, es deseable que este compuesto de afinado tóxico deje de utilizarse. Por consideraciones medioambientales, también era deseable dejar de utilizar Sb_2O_3 y no utilizar halógenos, tales como F y Br, que habrían podido sustituir, o al menos apartar parcialmente, los citados agentes de afinado convencionales As_2O_3 y Sb_2O_3 .

Se propuso SnO_2 como agente de afinado de reemplazo. Se utiliza cada vez más hasta el día de hoy. Se utiliza notablemente en el momento oportuno cuando el vidrio precursor de la vitrocerámica (de hecho, de placas de vidrio precursoras de placas de vitrocerámica,) se obtiene por flotación. De hecho, aplicado con vidrios que contienen As_2O_3 y/o Sb_2O_3 en su composición, tal procedimiento de flotación genera placas de vidrio con un depósito de metal en su superficie (un depósito de metal resultante de la reducción de As_2O_3 y/o Sb_2O_3). Las patentes de Estados Unidos n.º 6.846.760 y n.º 8.053.381 describen así la obtención de vitrocerámicas a partir de vidrios, obtenidos por flotación y cuya composición contiene SnO_2 como agente de afinado.

Sin embargo, el uso de SnO_2 como agente de afinado presenta dos inconvenientes principales. Este compuesto es menos eficiente que As_2O_3 (y, en términos absolutos, debe utilizarse, por lo tanto, en una cantidad relativamente grande, lo que no deja de plantear problemas, sobre todo de desvitrificación) y, como agente reductor más potente que As_2O_3 y Sb_2O_3 , es responsable de la aparición de una coloración amarillenta indeseable durante la ceramización. Este segundo inconveniente representa, sin duda, una verdadera molestia cuando se busca obtener vitrocerámicas transparentes, esencialmente incoloras.

Esta coloración amarillenta es el resultado de las interacciones Sn-Fe, Sn-Ti y Ti-Fe (por transferencia de carga). Un experto en la materia es realmente consciente de que las composiciones de vidrio precursoras de vitrocerámica inevitablemente contienen hierro y generalmente TiO_2 como agente de nucleación.

Para limitar o incluso evitar este fenómeno de coloración amarillenta, que es bastante indeseable, dentro de un contexto de preparación de vitrocerámicas transparentes, esencialmente incoloras, se han sugerido dos enfoques diferentes hasta el día de hoy.

El primero consiste en añadir a la composición del vidrio precursor al menos un agente colorante complementario o

un tinte compensador, que también puede describirse como un agente de decoloración. El uso de Nd_2O_3 para este propósito, se describió en la patente de Estados Unidos n.º 8.053.381 ya mencionada anteriormente. Las placas de vitrocerámica que contienen este colorante, en una cantidad sustancial, son comercializadas hasta el día de hoy por Schott (DE) bajo la marca registrada Pyran® Platinum. El uso de costosos colorantes de este tipo es perjudicial para la transmisión de la vitrocerámica. Inevitablemente provoca una pérdida de algunos porcentajes de la transmisión integrada.

El segundo enfoque consiste, con el fin de limitar o incluso evitar cualquier interacción Sn-Ti y Ti-Fe, en limitar, o incluso eliminar, la presencia de TiO_2 de la composición de los vidrios precursores. Ambas alternativas, la presencia de TiO_2 a un nivel limitado y la ausencia de TiO_2 , se describieron respectivamente en las publicaciones de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010/0167903 y n.º 2010/0099546 del Solicitante. También presentan inconvenientes. Las composiciones sin TiO_2 o con un contenido limitado de TiO_2 requieren tratamientos de ceramización de larga duración. Además, las composiciones sin TiO_2 tienen temperaturas de estado líquido muy altas y son difíciles de producir a escala industrial.

La solicitud de patente n.º JP 2001-316132 divulga vitrocerámicas de β -cuarzo transparentes del tipo de aluminosilicato de litio que muestran un coeficiente de expansión térmica que se aproxima al del sílice, así como una alta transmitancia de rayos UV. Dichas vitrocerámicas resultan más particularmente adecuadas para el material de la carcasa de un dispositivo de comunicación óptica tal como un acoplador óptico. Su composición contiene 50 ppm o menos de Fe_2O_3 . Tal requisito es muy severo e implica el uso de materias primas que tienen un alto grado de pureza. Obtener un nivel tan bajo de hierro parece muy difícil y costoso en condiciones industriales.

La solicitud de patente n.º EP 1.146.018 describe un vidrio flotado plano que puede ser transformado en una vitrocerámica con cristales mixtos de cuarzo alto. Para eliminar defectos superficiales indeseables durante la flotación y lograr características superiores del vidrio o la vitrocerámica, en particular con respecto a un bajo coeficiente de expansión térmica y una alta transmitancia de luz, el vidrio tiene una concentración de menos de 300 ppb Pt, menos de 30 Rh, menos de 1,5 % en peso de ZnO y menos de 1 % en peso de SnO_2 , y se refina durante la fusión sin el uso de As_2O_3 y/o Sb_2O_3 .

En dicho contexto, los inventores proponen vitrocerámicas de β cuarzo no difusoras transparentes, esencialmente incoloras (que tienen un índice de amarillez minimizado) del tipo de aluminosilicato de litio, obtenidas en condiciones ventajosas de fácil industrialización, a partir de composiciones de vidrio de aluminosilicato de litio libres de As_2O_3 y de Sb_2O_3 , que contienen SnO_2 como agente de afinado, TiO_2 y ZrO_2 como agentes de nucleación (un experto en la materia sabe que SnO_2 también actúa como agente de nucleación) y que no contienen ningún óxido de tierras raras (que puede proporcionar el compensar la función del agente colorante).

Las vitrocerámicas de la presente invención presentan propiedades ópticas similares a las de las vitrocerámicas de la técnica anterior del mismo tipo obtenidas con el uso de As_2O_3 y/o Sb_2O_3 como agente de afinado (como las vitrocerámicas transparentes y esencialmente incoloras de la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045). Generalmente tienen índices de amarillez de menos de 14, o incluso de menos de 12, para un espesor de 5 mm, una transmisión integrada de más del 81 %, o incluso más del 84 %, para el mismo espesor, así como un porcentaje de difusión en este grosor, de menos del 2,5 %, o incluso de menos del 1,5 %.

Presentan baja expansión térmica.

Se obtienen al final de los ciclos de ceramización de corta duración en la medida en que contengan una cantidad efectiva de agentes de nucleación, en particular de TiO_2 . En realidad, se obtienen fácilmente, como se indica arriba y se especifica a continuación, con una fácil aplicación, incluso a escala industrial.

De acuerdo con su primer objeto, la presente invención se refiere, por lo tanto, a vitrocerámicas:

- del tipo de aluminosilicato de litio (LAS): que contienen Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 como constituyentes esenciales de la solución sólida de β -cuarzo (véase a continuación);
- que contienen una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal: dicha solución sólida de β -cuarzo representa más del 80 % en peso de la fracción cristalizada total. Generalmente, incluso representa más del 90 % en peso de dicha fracción cristalizada total;
- que son transparentes, esencialmente incoloras y no difusoras: estas nociones son familiares para un experto en la materia.

+ La transparencia se aprecia en este caso por la transmisión integrada TL (%), tal como se define en la norma ASTM D1003-00. Las medidas de transmisión integradas estándar cubren el rango espectral de 380 - 780 nm.

Dicha transparencia es lo más alta posible. Las vitrocerámicas de la invención son vitrocerámicas transparentes porque, para un espesor de 5 mm, tienen una transmisión integrada de más del 81 %, ventajosamente más del 84 %.

+ La naturaleza esencialmente incolora se aprecia en este caso por el índice de amarillez (YI). La fórmula para calcular este índice, conocida por un experto en la materia, es la siguiente: $YI_{ASTM\ E313} = [100 \times (1,28X - 1,06Z)]/Y$, donde X, Y y Z representan las coordenadas triestímulo de la muestra, calculadas para un CIE iluminar C y un observador a 2°.

5 Dicho índice de amarillez es lo más bajo posible. Las vitrocerámicas de la invención son esencialmente vitrocerámicas incoloras en el sentido de que, para un espesor de 5 mm, tienen un índice de amarillez ciertamente inferior a 14, ventajosamente inferior a 12 y muy ventajosamente inferior a 10.

10 + Las vitrocerámicas de la invención además no deberían tener una naturaleza difusora. De hecho, cuanto menor es la difusión, mejor es la apariencia (y, por lo tanto, la calidad óptica) del material. La difusión se calcula de la siguiente manera: % Difusión = $(T_{difusa}/T_{total}) \times 100$, siendo T_{difusa} la transmisión difusa integrada (%) y T_{total} es la transmisión integrada (%). La medición de la difusión se realiza según la norma ASTM D1003-00 (con el uso de una esfera integradora).

15 Las vitrocerámicas de la invención son esencialmente no difusoras ya que, para un espesor de 5 mm, tienen un porcentaje de difusión inferior al 2,5 %, ventajosamente inferior al 1,5 %.

20 Las vitrocerámicas de la invención, cuyo vidrio precursor fue afinado con SnO_2 , presentan, con referencia a estas nociones de transparencia, ausencia de coloración (coloración amarillenta mencionada anteriormente) y naturaleza no difusora, tan eficaces como las vitrocerámicas de la técnica anterior, cuyo vidrio precursor se afinaba con As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , tales como las que se describen en la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045; siendo las vitrocerámicas de la invención originales y de particular interés en lo siguiente:

25 - en que presentan interesante baja expansión térmica: $CTE < 10 \times 10^{-7} K^{-1}$ entre 25 y 700 °C, preferiblemente entre - 3 y $3 \times 10^{-7} K^{-1}$ entre 25 y 700 °C; y
- en que, además, son fáciles de obtener, incluso a escala industrial:

30 + sus vidrios precursores muestran una baja viscosidad a alta temperatura: (se apunta a una temperatura de $T_{300\ poises} < 1.690\ ^\circ C$ (ventajosamente $T_{300\ poises} < 1.670\ ^\circ C$, muy ventajosamente $T_{300\ poises} < 1.660\ ^\circ C$). Como los vidrios se afinan sin óxido de arsénico, pero con óxido de estaño que es menos eficiente, se ha observado que una baja viscosidad a alta temperatura es ventajosa para favorecer el afinado;
+ sus vidrios precursores muestran una alta resistencia a la desvitrificación con una temperatura en estado líquido inferior a 1400 °C y una viscosidad en estado líquido superior a 3000 Poises. Dichas características
35 son compatibles con los procesos de flotación o laminado; y
+ se obtienen al final de los ciclos de tratamientos térmicos de cristalización de corta duración en la medida en que contengan una cantidad efectiva de agentes de nucleación, en particular de TiO_2 . La duración de este tratamiento térmico obviamente depende mucho del horno utilizado y del tamaño de las piezas en cuestión. Sin embargo, la ceramización en muestras de laboratorio se puede realizar en menos de 3 horas.

40 De manera característica:

45 - la composición (cabe observar que cada rango especificado a continuación y más generalmente especificado a lo largo del presente texto incluye sus límites) de las vitrocerámicas de la invención, libres de óxido de arsénico, óxido de antimonio y óxido de tierras raras, a excepción de cantidades de traza inevitables, contiene, expresados en porcentajes en peso de óxidos:

50 62-72 % de SiO_2 ,
20-23 % de Al_2O_3 ,
2,8-5 % de Li_2O ,
0,1-0,6 % de SnO_2 ,
1,9-4 % de TiO_2 ,
1,6-3 % de ZrO_2 ,
menos del 0,4 % de MgO ,
55 0,4-3 % de ZnO y 2,1-5 % de BaO con 2,5-6 % de $ZnO + BaO + SrO$, menos de 250 ppm de Fe_2O_3 ; y

- los cristalitos presentes en la solución sólida de β -cuarzo (en su gran mayoría en la fase cristalina) tienen un tamaño promedio de menos de 35 nm, ventajosamente menos de 30 nm.

60 Esta noción del tamaño medio del cristalito resulta familiar para un experto en la materia. Se mide convencionalmente utilizando un procedimiento de refinamiento Rietveld de espectros de difracción de rayos X.

La composición de las vitrocerámicas (del tipo LAS) de la invención contiene:

65 - del 62 al 72 % de SiO_2 ,
- del 20 al 23 % de Al_2O_3 , y

- del 2,8 al 5 % de Li_2O

El contenido de SiO_2 (≥ 62 %) debería ser adecuado para obtener un vidrio precursor suficientemente viscoso, a fin de limitar los problemas de desvitrificación. El contenido de SiO_2 está limitado al 72 % en la medida en que cuanto mayor sea el contenido de SiO_2 , más difícil será fundir la composición. Dicho contenido se sitúa ventajosamente entre el 63 y el 69 % (límites incluidos).

Con respecto a Al_2O_3 : cantidades excesivas (> 23 %) hacen que la composición sea más propensa a la desvitrificación (a la formación de mullita, por ejemplo), lo que no es deseable. Por el contrario, cantidades demasiado pequeñas (< 20 %) son desfavorables para la nucleación y la formación de pequeños cristallitos de β -cuarzo. Un contenido entre 20 y 22 % (límites incluidos) es ventajoso; Li_2O : cantidades excesivas (> 5 %) favorecen la desvitrificación, mientras que cantidades demasiado pequeñas ($< 2,8$ %) aumentan significativamente la viscosidad a alta temperatura. Un contenido entre 3 y 4,5 (límites incluidos) es ventajoso; un contenido entre 3 y 4 (límites incluidos) es muy ventajoso.

La composición de las vitrocerámicas de la invención no contiene As_2O_3 , ni Sb_2O_3 o solo contiene trazas de al menos uno de estos compuestos tóxicos; SnO_2 está presente en sustitución y en lugar de estos agentes de afinado convencionales. Si están presentes trazas de al menos uno de estos compuestos, como un compuesto contaminante, esto es debido, por ejemplo, a la presencia en la mezcla por lotes de materias primas capaces de vitrificarse, de materiales reciclados de tipo cullet (de antiguas vitrocerámicas refinadas con estos compuestos). En cualquier caso, solo pueden estar presentes trazas de estos compuestos tóxicos: $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 < 1.000$ ppm.

La composición de las vitrocerámicas de la invención tampoco contiene ningún óxido de tierras raras, es decir, agentes colorantes (óxidos), tales como Nd_2O_3 , capaces de desempeñar el papel de un agente de decoloración o agente colorante compensador, en presencia de SnO_2 como agente de afinado. Tal óxido de tierras raras no se añade intencionadamente y su contenido en la composición de las vitrocerámicas de la invención, si no es igual a 0, es, en cualquier caso, de 50 ppm o menos.

En presencia de SnO_2 , como agente de afinado, para obtener el resultado buscado, más particularmente, las propiedades ópticas buscadas: propiedades muy interesantes de transmisión óptica, difusión e índice de amarillez, los inventores sugieren un enfoque original:

- diferente, en ausencia de un óxido de tierras raras (véase más arriba), de la patente de Estados Unidos n.º 8.053.381, y también,
- diferente de lo que se indica en las publicaciones de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010/0099546 y n.º 2010/0167903, en la medida en que las composiciones de las vitrocerámicas de la invención contienen una cantidad sustancial de TiO_2 .

Las composiciones de las vitrocerámicas de la invención, de hecho, contienen cantidades efectivas de agente de afinado: del 0,1 al 0,6 % de SnO_2 y de agentes de nucleación: del 1,9 al 4 % de TiO_2 y del 1,6 al 3 % de ZrO_2 .

El enfoque original de los inventores se basa esencialmente en 1) la ausencia o la presencia de MgO solo en un contenido bajo (menos del 0,4 %), 2) la presencia de un contenido bajo de Fe_2O_3 (menos de 250 ppm) y 3) la presencia de pequeños cristallitos de β -cuarzo.

1) Los inventores han demostrado sorprendentemente que, al minimizar el contenido de MgO , es posible aumentar (maximizar) considerablemente la transmisión integrada y reducir (minimizar) notoriamente el índice de amarillez. La ausencia de MgO ya se ha recomendado en la patente de Estados Unidos n.º 4.438.210, para evitar una coloración pardusca en un sistema afinado con arsénico. Sin embargo, estaba lejos de ser obvio que el hecho de minimizar, o incluso evitar por completo la presencia de MgO , fuera beneficioso para la disminución del índice de amarillez y para la maximización de la transmisión en un sistema afinado con estaño. Además, la dificultad era determinar qué elemento(s) es(son) capaz(es) de compensar el MgO , manteniendo un conjunto aceptable de propiedades (no solo propiedades ópticas tales como la transmisión y el color, sino también la viscosidad a alta temperatura, resistencia a la desvitrificación, CTE...): dentro de las composiciones de estos vidrios de tipo LAS, se sabe que el MgO es eficiente para disminuir la viscosidad a alta temperatura, también tiende a mejorar la desvitrificación y tiene un efecto intermedio sobre el CTE. Los inventores han descubierto que el ZnO y/o el BaO y/o el SrO eran los mejores sustitutos.

2) Un contenido limitado de Fe_2O_3 (< 250 ppm) permite limitar las interacciones Fe-Ti y Fe-Sn, minimizando así el color y maximizando la transmisión integrada.

3) También se observó que un tamaño medio pequeño de los cristallitos de β -cuarzo (< 35 nm y ventajosamente < 30 nm) es favorable para obtener una alta transmisión integrada y una baja coloración. Este pequeño tamaño medio de cristallitos está relacionado con la calidad de la nucleación, por lo tanto, con la presencia de agentes de nucleación: TiO_2 , en una cantidad de 1,9-4 % en peso (ventajosamente entre 2 y 3 % en peso) y ZrO_2 , en una cantidad de 1,6-3 % en peso (ventajosamente entre 1,6 y 2 % en peso) y con la ceramización. Además, se sabe que el agente de afinado SnO_2 también participa en el proceso de nucleación.

Con respecto al bajo porcentaje de difusión que muestran las vitrocerámicas de la invención, este también está relacionado con el tamaño de los cristalitos, así como con su número. También depende de la calidad de la nucleación y, por lo tanto, de la presencia de agentes de nucleación y del tratamiento térmico de ceramización.

Por lo tanto, las vitrocerámicas de la invención tienen, de manera característica, cristalitos (presentes en la solución sólida de β -cuarzo, que se encuentra en su gran mayoría en fase cristalina) con un tamaño medio inferior a 35 nm, ventajosamente inferior a 30 nm (estos valores pueden compararse con los valores de 40-61 nm dados para los cristalitos de vitrocerámica ejemplificados de la patente de Estados Unidos n.º 6.846.760) y una composición, libre de As_2O_3 , de Sb_2O_3 y de óxido de tierras raras, que contiene:

- SnO_2 , como agente de afinado, en una cantidad de 0,1-0,6 % (ventajosamente 0,1-0,4 %) en peso: la presencia de SnO_2 (en ausencia de agentes de afinado convencionales) es necesaria para la calidad final de la vitrocerámica. Dicho SnO_2 , un agente de afinado, también contribuye a la nucleación. Sin embargo, interviene en una cantidad limitada ($\leq 0,6$ %), en atención al problema técnico de la coloración ("amarillez") de dichas vitrocerámicas (véase más arriba) y también en atención al problema técnico de la desvitrificación a alta temperatura;
- TiO_2 y ZrO_2 , como agentes de nucleación, en una cantidad de 1,9-4 % (ventajosamente 2-3 %) para TiO_2 y 1,6-3 % (ventajosamente 1,6-2 %) para ZrO_2 . La presencia de ZrO_2 permite una limitación de la presencia de TiO_2 . Dicho TiO_2 está presente en una cantidad adecuada para el efecto buscado sobre la nucleación, pero en una cantidad limitada en atención al problema técnico de la coloración (explicado anteriormente). Dicho ZrO_2 completa la acción de dicho TiO_2 sobre la nucleación, pero no puede participar en una cantidad mayor en la medida en que genera problemas de desvitrificación;
- MgO : solo en una pequeña cantidad (menos del 0,4 %, ventajosamente menos del 0,1 %), en atención a la fuerte transmisión buscada y al bajo índice de amarillez. Más ventajosamente, la composición de las vitrocerámicas de la invención también está libre de MgO excepto por las inevitables cantidades de trazas. Se entiende que, según esta alternativa más ventajosa, no se añadió MgO y es probable que solo esté presente como cantidades de trazas (de menos de 500 ppm), especialmente debido al uso de materias primas recicladas;
- $\text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO}$: para compensar el bajo contenido de MgO , o incluso la ausencia de MgO y, más particularmente,
 - para mantener la viscosidad a alta temperatura de los vidrios precursores a valores aceptables (se apunta una temperatura de $T_{300 \text{ poises}} < 1.690$ °C, ventajosamente $T_{300 \text{ poises}} < 1.670$ °C, muy ventajosamente $T_{300 \text{ poises}} < 1.660$ °C) para aplicar la etapa de fusión, así como un afinado efectivo, y
 - para obtener un interesante coeficiente de expansión térmica de la vitrocerámicas ($\text{CTE} < 10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 25 y 700 °C, preferiblemente entre -3 y $3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 25 y 700 °C),

es aconsejable una provisión consecuente de $\text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO}$ ($2,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 6 \%$, ventajosamente $3,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 5 \%$). Por lo tanto, las composiciones de las vitrocerámicas de la invención contienen, en cantidades consecuentes, $\text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO}$. Preferiblemente, dichas composiciones no contienen ningún SrO (sin SrO añadido, una materia prima costosa; en todo caso, dentro de dicha composición preferida: $\text{SrO} < 1000$ ppm) y, por lo tanto, contienen: $2,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} \leq 6 \%$, ventajosamente $3,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} \leq 5 \%$.

Las composiciones de las vitrocerámicas de la invención contienen realmente:

+ de 0,4 a 3 % de ZnO , más ventajosamente de 1,6 a 2 % de ZnO : ZnO está especialmente implicado en la reducción de la viscosidad a alta temperatura del vidrio precursor, así como en la reducción del coeficiente de expansión térmica de la vitrocerámica (véase más arriba). Una gran cantidad de ZnO (el ZnO está entonces involucrado a lo sumo en una cantidad de 6 % en peso y, preferiblemente, a lo sumo en una cantidad de 3 % en peso (véase más arriba)) puede reducir significativamente el coeficiente de expansión térmica de la vitrocerámica; y

+ de 2,1 a 5 % de BaO (por ejemplo, de 2,1 a 4 %; por ejemplo, de 2,5 a 4 %) de BaO : BaO también tiene la propiedad de reducir la viscosidad del vidrio a alta temperatura (véase más arriba). Es menos eficiente que el ZnO para disminuir la viscosidad a alta temperatura, pero ofrece la posibilidad de limitar la desvitrificación y ajustar el CTE. Sorprendentemente, se ha descubierto que un aumento de BaO es menos perjudicial para las propiedades que los aumentos correspondientes de CaO , Na_2O y K_2O . Especialmente no tiene un impacto negativo en la difusión óptica. Una gran cantidad de BaO (el BaO está involucrado a lo sumo en una cantidad de 6 % en peso y preferiblemente a lo sumo en una cantidad de 5 % en peso (véase más arriba)) conduce a una formación insuficiente de β -cuarzo.

Más preferiblemente, las composiciones de las vitrocerámicas de la invención contienen de 2,5 a 5 % de BaO .

Dichas composiciones pueden contener de 0 a 5 % de SrO (entendiéndose que $2,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 6 \%$). Preferiblemente, tal como se indicó anteriormente, no contienen ningún SrO ($\text{SrO} < 1000$ ppm).

Las composiciones de las vitrocerámicas de la invención contienen tanto ZnO como BaO (con o sin SrO, ventajosamente sin SrO).

De acuerdo con una variante preferida (basada en las declaraciones anteriores), las vitrocerámicas de la invención contienen de 0,4 a 3 % de ZnO, de 2,1 a 5 % de BaO y de 0 a 5 % de SrO (se entiende que $2,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 6 \%$) en su composición. Dentro de dicha variante preferida, las vitrocerámicas con 0,4 a 3 % de ZnO y 2,1 a 5 % de BaO (y sin SrO (en todo caso, menos de 1000 ppm de SrO)) son más particularmente preferidas. Los subrangos ventajosos, de 1,6 a 2 % para ZnO y de 2,5 a 5 % para BaO, independientemente o en combinación, obviamente existen dentro de dicha variante preferida.

De acuerdo con otra variante preferida, las vitrocerámicas de la invención contienen de 0,4 a 2 % de ZnO y de 2,1 a 5 % de BaO (y nada de SrO, en todo caso, menos de 1000 ppm de SrO) en su composición.

De acuerdo con estas variantes, las propiedades de la vitrocerámica se optimizan más particularmente en términos de viscosidad a alta temperatura, desvitrificación, transmisión, color y CTE).

- Fe_2O_3 : en menos de 250 ppm (ventajosamente en menos de 180 ppm, generalmente es difícil obtener un valor inferior a 100 ppm debido a la presencia de hierro en las materias primas utilizadas). Las composiciones de las vitrocerámicas de la invención en realidad: habitualmente contienen Fe_2O_3 con un contenido de entre 70 ppm (véanse los ejemplos 3 y 4) y menos de 250 ppm, más habitualmente Fe_2O_3 con un contenido de entre 80 ppm y menos de 180 ppm y, aún más habitualmente, Fe_2O_3 con un contenido de entre 100 ppm y menos de 180 ppm. Se entendió que en este caso también, las transferencias de carga Sn-Fe, Ti-Fe, responsables de la coloración (que se trata de evitar) deben ser limitadas. Debe enfatizarse que las vitrocerámicas de la invención muestran propiedades ópticas muy interesantes sin requerir un nivel muy bajo de Fe_2O_3 en su composición.

Cabe recordar en este punto que las vitrocerámicas de la invención son del tipo de aluminosilicato de litio y que contienen una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal; dicha solución sólida de β -cuarzo representa más del 80 % en peso de la fracción cristalizada total. De hecho, dicha solución sólida de β -cuarzo generalmente representa más del 90 % en peso de dicha fracción cristalizada total.

De acuerdo con una alternativa preferida, la composición de las vitrocerámicas de la invención, expresada como un porcentaje en peso de óxidos, contiene, en al menos, el 97 % (preferiblemente, en al menos el 99 %, o incluso en el 100 %) de su peso:

SiO_2	62-72
Al_2O_3	20-23
Li_2O	2,8-5
TiO_2	1,9-4
ZrO_2	1,6-3
SnO_2	0,1-0,6
MgO	menos del 0,4 %
ZnO	0,4-3
BaO	2,1-5
SrO	0-5
CaO	0-1
Na_2O	0-1
K_2O	0-1
Fe_2O_3	menos de 250 ppm
CoO	0-30 ppm
P_2O_5	0-3

Cabe recordar en este punto, para todos los propósitos prácticos que, dentro de dicha composición, se contiene: $2,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 6 \%$, ventajosamente $3,5 \% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 5 \%$ (y más ventajosamente sin SrO), y que las enseñanzas dadas anteriormente para cada uno de los compuestos (más particularmente para MgO y Fe_2O_3) de las composiciones de las vitrocerámicas de la invención se aplican a dicha composición específica.

Los ingredientes enumerados anteriormente pueden representar el 100 % en peso de la composición, pero la presencia de al menos otro compuesto en una pequeña cantidad (menor o igual al 3 % en peso) no puede excluirse *a priori* por completo, sin que ello afecte sustancialmente a las propiedades de la vitrocerámica.

Los siguientes elementos pueden estar presentes, en particular, en un contenido total inferior o igual al 3 % en peso, cada uno de ellos en un contenido total inferior o igual al 2 % en peso: Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃ y MoO₃.

- 5 Con respecto a cada uno de los constituyentes identificados, su acción y la cantidad involucrada de los mismos, nos referimos a los comentarios anteriores.

10 Con respecto a Na₂O, K₂O y CaO, están implicados convencionalmente, en relación con la viscosidad a alta temperatura (cuanto más están presentes "en una gran cantidad", más disminuye dicha viscosidad) y con el coeficiente de expansión térmica (permiten el ajuste de este coeficiente al aumentarlo). Si se utilizan en cantidades demasiado grandes (> 1 %), son perjudiciales para el color y aumentan la difusión de la vitrocerámica final (véase más arriba).

15 La presencia de CoO puede ser aconsejable para optimizar las propiedades ópticas. El CoO es un óxido colorante económico (no es un óxido de tierras raras), cuya presencia, en una cantidad muy pequeña ($\leq$ 30 ppm, generalmente $\leq$ 10 ppm), puede mejorar aún más un índice de amarillez que ya es muy bajo. La presencia de más de 30 ppm de CoO le da a la vitrocerámica un color rosado.

20 El P₂O₅ puede estar ventajosamente involucrado como una ayuda de fabricación; está especialmente involucrado para reducir la viscosidad a alta temperatura, para promover la disolución del ZrO₂ y para limitar la desvitrificación. Sin embargo, su presencia no es, en absoluto, obligatoria. Sin ningún P₂O₅ o en presencia de cantidades muy pequeñas de P₂O₅ (2 % y menos del 2 %), es bastante posible obtener las vitrocerámicas de la invención.

25 Se recuerda que la composición dada anteriormente está libre de As₂O₃, de Sb₂O₃, de óxido de tierras raras y que también está ventajosamente libre de MgO.

Las vitrocerámicas más preferidas de la invención tienen las composiciones A y B que se indican a continuación (composiciones para al menos el 97 % de su peso, preferiblemente para al menos el 99 %, o incluso para el 100 % de su peso), expresadas en porcentajes por peso de óxidos):

	A	B	30
SiO ₂	63-69	63-69	
Al ₂ O ₃	20-22	20-22	
Li ₂ O	3-4,5	3-4	35
TiO ₂	2-3	2-3	
ZrO ₂	1,6-2	1,6-2	
SnO ₂	0,1-0,4	0,1-0,4	
MgO	menos del 0,1%	menos del 0,1%	40
ZnO	0,4-2	1,6-2	
BaO	2,1-5 (ventajosamente de 2,1-4)	2,1-5 (ventajosamente de 2,5 a 5)	
CaO	0-1	0-1	
Na ₂ O	0-1	0-1	45
K ₂ O	0-1	0-1	
Fe ₂ O ₃	menos de 180 ppm	menos de 180 ppm	
CoO	0-10 ppm	0-10 ppm	
P ₂ O ₅	0-2	0-2.	50

55 Cabe recordar en este punto, para todos los propósitos prácticos, que dentro de dichas composiciones A y B, se contiene (en ausencia de SrO): ZnO + BaO $\leq$ 6 %, ventajosamente ZnO + BaO $\leq$ 5 %, que las enseñanzas dadas anteriormente para cada uno de los compuestos (más particularmente para BaO, para MgO y Fe₂O₃) de las composiciones de las vitrocerámicas de la invención se aplican a dichas composiciones A y B y que dichas composiciones A y B pueden contener además en las condiciones especificadas anteriormente, Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃ y MoO₃.

60 Cabe recordar que las composiciones dadas anteriormente están libres de As₂O₃, de Sb₂O₃, de óxido de tierras raras y que también están ventajosamente libres de MgO.

65 Cabe recordar, por cierto, en este punto que las vitrocerámicas de la invención (cuyo vidrio precursor ha sido afinado con SnO₂) tienen una transmisión integrada, para un espesor de 5 mm, de más del 81 %, ventajosamente más de 84 %, un índice de amarillez, para un espesor de 5 mm de menos de 14, ventajosamente menos de 12 (y más ventajosamente, menos de 10), y un porcentaje de difusión para un espesor de 5 mm, de menos del 2,5 %, ventajosamente menos del 1,5 %. Por lo tanto, tienen el mismo rendimiento que las vitrocerámicas de la técnica

anterior, cuyo vidrio precursor había sido afinado con As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045.

De acuerdo con un segundo objeto, la presente invención se refiere a artículos que, al menos en parte, ventajosamente totalmente, consisten en una vitrocerámica de la invención tal como se describió anteriormente. Ventajosamente, dichos artículos consisten totalmente en una vitrocerámica de la invención. Dichos artículos pueden consistir principalmente en una puerta o ventana ignífugas, en una placa superior de cocina (para calentamiento por inducción con capas inferiores de color, que se desea que sean perfectamente visibles) o en un escudo (armadura transparente). Por supuesto, se entiende que las vitrocerámicas de la invención se utilizan lógicamente a priori en contextos en los que son aconsejables sus propiedades ópticas ventajosas.

De acuerdo con su tercer objeto, la presente invención se refiere a vidrios de aluminosilicato de litio, precursores de las vitrocerámicas de la invención, tal como se ha descrito anteriormente. Dichos vidrios tienen, de manera característica, una composición con la que se pueden obtener dichas vitrocerámicas. Dichos vidrios generalmente tienen una composición que coincide con la de dichas vitrocerámicas, pero la coincidencia no es inevitable en la medida en que un experto en la materia entiende perfectamente que los tratamientos térmicos impuestos a los vidrios para obtener vitrocerámicas pueden afectar de alguna manera a la composición del material. Dichos vidrios son particularmente interesantes porque tienen una viscosidad ventajosa a alta temperatura (baja viscosidad) así como interesantes propiedades de desvitrificación (véase más arriba), compatibles con la aplicación de procedimientos de formación por laminación y flotación.

De acuerdo con sus objetos cuarto y quinto, la presente invención se refiere, respectivamente, a un procedimiento para elaborar una vitrocerámica de la invención, como se describió anteriormente, y a un procedimiento para elaborar un artículo que consiste al menos parcialmente en una vitrocerámica de la invención tal como se ha descrito anteriormente.

Dichos procedimientos son procedimientos por analogía.

Convencionalmente, dicho procedimiento para elaborar una vitrocerámica comprende el tratamiento térmico de una mezcla por lotes de materias primas capaces de vitrificarse, que contiene SnO_2 como agente de afinado, en condiciones que proporcionan sucesivamente fusión, afinado y ceramización mediante una primera etapa de nucleación y una segunda etapa para el crecimiento de cristales.

De manera característica, dicha mezcla por lotes tiene una composición con la que se puede obtener una vitrocerámica de la invención, teniendo la composición en peso indicada anteriormente y aplicándose dicha cerámica:

- en un intervalo de temperatura entre 650 y 850 °C, de 15 minutos a 4 horas, para la etapa de nucleación, y
- en un intervalo de temperatura entre 860 y 935 °C, de 10 minutos a 2 horas, para la etapa de crecimiento de cristales.

La ceramización aplicada en las condiciones anteriores sobre un vidrio que tiene la composición indicada conduce al resultado esperado, más particularmente en términos del tamaño de los cristallitos de β -cuarzo.

Dentro del alcance de la presente invención, la optimización de las propiedades ópticas de la vitrocerámica puede obtenerse actuando sobre la composición exacta de la mezcla por lotes y sobre los parámetros del ciclo de ceramización.

Convencionalmente, dicho procedimiento para elaborar un artículo comprende sucesivamente:

- fundir una mezcla por lotes de materias primas capaces de vitrificarse, conteniendo dicha mezcla por lotes SnO_2 como agente de afinado; seguido del afinado del vidrio fundido obtenido;
- enfriar el vidrio fundido afinado obtenido y simultáneamente conformarlo a la forma deseada para el artículo pretendido; y
- ceramizar el vidrio conformado, comprendiendo dicha ceramización (tratamiento térmico) una primera etapa de nucleación y una segunda etapa de crecimiento de cristales.

De manera característica, dicha mezcla por lotes tiene una composición con la que se puede obtener una vitrocerámica de la invención, teniendo la composición en peso indicada anteriormente y aplicándose el tratamiento térmico de ceramización:

- en un intervalo de temperatura entre 650 y 850 °C, de 15 minutos a 4 horas para la etapa de nucleación, y
- en un intervalo de temperatura entre 860 y 935 °C, de 10 minutos a 2 horas para la etapa de crecimiento de cristales.

La ceramización aplicada en las condiciones anteriores sobre un vidrio que tiene la composición indicada conduce al resultado esperado, más particularmente en términos del tamaño de los cristallitos de β -cuarzo.

5 Dentro del alcance de la presente invención, la optimización de las propiedades ópticas de la vitrocerámica se puede obtener actuando sobre la composición de la mezcla por lotes y sobre los parámetros del ciclo de ceramización.

Se formulan a continuación comentarios generales en relación con el ciclo de ceramización indicado.

10 El tratamiento térmico de ceramización, tal como se caracterizó anteriormente, asegura la nucleación (una etapa de nucleación aplicada al menos a 650 °C) y la obtención de una vitrocerámica que contiene una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal (una etapa de crecimiento de cristales aplicada a una temperatura no superior a 935 °C).

15 No habrá suficiente formación de semillas y el material entonces tiende a ser un material difusor, si el intervalo de temperatura de nucleación no es adecuado (es decir, fuera del intervalo indicado de 650-850 °C) o si la duración en este intervalo es demasiado corta (de menos de 15 minutos).

20 Además, si la temperatura de crecimiento es demasiado baja (inferior a 860 °C), las vitrocerámicas obtenidas tienden a exhibir una difusión significativa y, por el contrario, si dicha temperatura de crecimiento es demasiado alta (es decir, > 935 °C), las vitrocerámicas obtenidas tienden a volverse opacas.

Cabe observar, en este punto, que no se excluye la obtención de las vitrocerámicas de la invención a partir de un vidrio precursor obtenido por flotación.

25 A continuación, se pretende ilustrar la invención mediante los ejemplos que siguen.

Ejemplos

30 • Para producir lotes de vidrio precursor de 1 kg, las materias primas, en las proporciones (proporciones expresadas como óxidos) copiadas en la primera parte de la siguiente Tabla 1 (1-A-1-F), se mezclaron cuidadosamente.
Las mezclas se colocaron para fundir en crisoles de platino. Los crisoles que contenían dichas mezclas se introdujeron luego en un horno precalentado a 1.550 °C. Se sometieron a un ciclo de fusión como el que sigue:

- 35
- aumento de temperatura de 1.550 °C a 1.650 °C, en 2 h;
 - mantenimiento a 1.650 °C entre 5,5 h y 16 h.

40 Los crisoles se sacaron del horno y el vidrio fundido se vertió en una placa de acero precalentada. Se laminó sobre la misma hasta un grosor de 6 mm. De este modo se obtuvieron placas de vidrio. Se recocieron a 650 °C durante una hora y luego se enfriaron suavemente.

45 • Las propiedades de los vidrios obtenidos se indican en la segunda parte de la siguiente Tabla 1.
 $T_{300 \text{ poises}}$ (°C) corresponde a la temperatura a la cual la viscosidad del vidrio es de 300 poises.
 T_{liq} (°C) es la temperatura del estado líquido. De hecho, el estado líquido se da por un intervalo de temperaturas y de viscosidades asociadas: la temperatura más alta corresponde a la temperatura mínima a la que no se observa cristal, la temperatura más baja a la temperatura máxima a la que se observan los cristales.

Las características de desvitrificación (temperaturas del estado líquido bajas y altas) se determinaron de la siguiente manera. Las muestras de vidrio (0,5 cm³) se sometieron al siguiente tratamiento térmico:

- 50
- introducción en un horno precalentado a 1.430 °C,
 - mantenimiento esta temperatura durante 30 minutos,
 - disminución de la temperatura hasta la temperatura de prueba, T , a una velocidad de 10 °C/min,
 - mantenimiento esta temperatura durante 17h,
 - enfriamiento de las muestras.

55 Los cristales posiblemente presentes se observan con microscopía óptica.

• La ceramización aplicada (en un horno estático) se especifica en la tercera parte de la tabla. De hecho, se utilizaron dos ciclos de ceramización, llamados ciclo P y ciclo C.
Estos ciclos de ceramización se describen a continuación. Ciclo P:

- 60
- aumento de la temperatura de la temperatura ambiente (25 °C) a 650 °C, a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min;
 - aumento de la temperatura de 650 °C a 820 °C, en 80 minutos (una subida de 2,2 °C/min);
 - aumento de la temperatura de 820 a 900 °C en 25 minutos (una subida de 3 °C/min);
 - mantenimiento de esta temperatura de 900 °C durante 40 minutos;
 - disminución de la temperatura con la inercia térmica del horno.
- 65

Ciclo C:

- aumento de la temperatura de la temperatura ambiente (25 °C) a 650 °C, a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min;
- aumento de la temperatura de 650 °C a 820 °C, en 40 minutos (una subida de 4,3 °C/min);
- aumento de la temperatura de 820 a 900 °C en 17 minutos (una subida de 4,7 °C/min);
- mantenimiento de esta temperatura de 900 °C durante 15 minutos;
- disminución de la temperatura con la inercia térmica del horno.

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

Las mediciones de transmisión total y difusa se llevaron a cabo bajo 5 mm usando un espectrofotómetro Varian (modelo Cary 500 Scan), equipado con una esfera integradora. La transmisión integrada (% TL) y el porcentaje de difusión (% de difusión) según la norma ASTM D313 se calcularon a partir de estas mediciones.

El índice de amarillez (YI) se calculó de acuerdo con las mediciones de transmisión (puntos de color) de acuerdo con la norma ASTM E313.

El porcentaje de fase de β -cuarzo (en relación con la fracción cristalizada total) así como el tamaño medio de los cristales de β -cuarzo se obtienen utilizando un procedimiento de refinamiento Rietveld de espectros de difracción de rayos X. La cifra entre paréntesis indica dicho tamaño medio de los cristales en nanómetros.

CTE representa el coeficiente de expansión térmica (entre la temperatura ambiente y 700 °C).

Los ejemplos 1 a 16 (Tabla 1-A, 1-B, 1-C y 1-D) ilustran la invención. Los ejemplos 17, 18, A, B (Tabla 1-E), C1-C4 (Tabla 1-F) son ejemplos comparativos.

Se prefieren los ejemplos 2 y 15: muestran las mejores propiedades en términos de propiedades ópticas para las vitrocerámicas y baja viscosidad a alta temperatura para los vidrios precursores. Los ejemplos 16 y el ejemplo comparativo 17 muestran que un aumento del tamaño medio de los cristales es perjudicial para la transmisión. El ejemplo comparativo 17 muestra el beneficio de tener ZnO en la composición: el vidrio del ejemplo comparativo 17 no contiene ZnO y muestra una viscosidad a alta temperatura más alta que los vidrios que contienen ZnO. La composición del ejemplo comparativo 18 incluye SrO y una cantidad débil de BaO. El vidrio muestra una $T_{300\text{poises}}$ muy interesante, pero la vitrocerámica no muestra muy buenas propiedades ópticas.

El ejemplo A es una vitrocerámica del Solicitante obtenida con As_2O_3 como agente de afinado (de acuerdo con la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045), comercializada bajo el nombre de Keralite.

El ejemplo B es una vitrocerámica comercializada por Schott bajo la marca registrada Pyran® Platinum. Su composición corresponde a la indicada en la patente de Estados Unidos n.º 8.053.381. Por lo tanto, se obtiene con SnO_2 como agente de afinado y Nd_2O_3 como agente de (de)coloración (para ocultar el color amarillo). La presencia de Nd_2O_3 , en cantidades significativas (2.800 ppm), explica la baja transmisión (TL): 78,6 % para un espesor de 5 mm.

Con referencia a los ejemplos comparativos C1-C4, se añaden los siguientes comentarios.

La vitrocerámica del Ejemplo C1 contiene 1 % en peso de MgO. Esto provoca una disminución marcada de la transmisión (TL), junto con un aumento significativo en el índice de amarillez (YI).

La vitrocerámica del Ejemplo C2 contiene 1,4 % en peso de ZrO_2 . Esto conduce a una nucleación insuficiente e implica una baja transmisión (TL), un alto índice de amarillez (YI), así como una difusión extremadamente alta.

La vitrocerámica del Ejemplo C3 tiene una baja transmisión integrada (TL), combinada con un alto índice de amarillez (YI). Estas propiedades insatisfactorias están relacionadas con la presencia de contenidos demasiado altos de MgO y SnO_2 .

La vitrocerámica del Ejemplo C4 no contiene en su composición MgO, ni ZnO, ni BaO, ni SrO, lo que conduce a un vidrio muy rígido, con una viscosidad extremadamente elevada a alta temperatura ($T_{300\text{poises}} = 1.714\text{ °C}$).

Tabla 1-A

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
SiO₂	65,296	66,288	65,303	65,303
Al₂O₃	21,12	21,00	20,62	20,62

(continuación)

Li₂O	3,67	3,50	3,67	3,67
MgO				
ZnO	1,99	1,60	1,50	0,40
TiO₂	2,58	2,60	2,58	2,58
ZrO₂	1,68	1,70	1,68	1,68
SnO₂	0,30	0,30	0,30	0,30
As₂O₃				
Bao	2,50	2,50	3,49	4,59
SrO				
ZnO+BaO+SrO	4,49	4,10	4,99	4,99
Na₂O		0,50		
K₂O	0,85		0,85	0,85
Na₂O+K₂O				
P₂O₅				
Nd₂O₃				
CoO				
Fe₂O₃	0,0140	0,0120	0,0070	0,0070
T_{300poises} (°C)	1633	1650	1648	1662
T_{liq} (°C)	1330-1350	1325-1350	1340-1350	1340-1355
Viscosidad a T_{liq} (poises)	12560-7950	13470-9230	10550-9080	11940-9560
Ceramización	P	P	P	P
Propiedades ópticas (5 mm)				
TL (%)	84,4	84,72	85,5	85,6
YI	12,3	9,33	10,9	8,7
Difusión (%)	1,2	0,2	0,6	0,7
% β-cuarzo (nm)	96,6 (21)	94,7 (26)	92,1 (22)	91,1 (22)
CTE_{25-700 °C} (x10⁻⁷ K⁻¹)	-1,2	-3,2	0,4	3,9

Tabla 1-B

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
SiO₂	66,2875	66,788	65,788	66,788
Al₂O₃	21,00	20,50	21,50	21,00
Li₂O	3,50	3,50	3,50	3,50
MgO				
ZnO	1,60	1,60	1,60	1,10
TiO₂	2,60	2,60	2,60	2,60
ZrO₂	1,70	1,70	1,70	1,70
SnO₂	0,30	0,30	0,30	0,30
As₂O₃				
Bao	2,50	2,50	2,50	2,50
SrO				

(continuación)

ZnO+BaO+SrO	4,10	4,10	4,10	3,60
Na₂O	0,50	0,50	0,50	0,50
K₂O				
Na₂O+K₂O				
P₂O₅				
Nd₂O₃				
CoO	0,0005			
Fe₂O₃	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120
T_{300poises} (°C)	1650			
T_{liq} (°C)	1325-1350			
Viscosidad a T_{liq} (poises)	13470-9230			
Ceramización	p	p	p	p
Propiedades ópticas (5 mm)				
TL (%)	84,6	84,6	84,5	84,8
YI	8,0	10,3	9,2	8,9
Difusión (%)	0,6	0,2	0,3	2,0
% β-cuarzo (nm)	94,7 (26)	95,4 (24)	96,2 (29)	95,9 (29)
CTE_{25-700 °C} (x10⁻⁷ K⁻¹)				-3,0

Tabla 1-C

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
SiO₂	65,788	66,538	66,388	66,788
Al₂O₃	21,00	21,00	21,00	21,00
Li₂O	3,50	3,50	3,50	3,50
MgO				
ZnO	2,10	1,60	1,60	1,60
TiO₂	2,60	2,35	2,60	2,60
ZrO₂	1,70	1,70	1,70	1,70
SnO₂	0,30	0,30	0,20	0,30
As₂O₃				
Bao	2,50	2,50	2,50	2,50
SrO				
ZnO+BaO+SrO	4,60	4,10	4,10	4,10
Na₂O	0,50	0,50	0,50	
k₂O				
Na₂O+K₂O				
P₂O₅				
Nd₂O₃				
CoO				

(continuación)

Fe₂O₃	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120
T_{300poises} (°C)				
T_{liq} (°C)				
Viscosidad a T_{liq} (poises)				
Ceramización	p	p	p	p
Propiedades ópticas (5 mm)				
TL (%)	84,6	85,5	85,2	84,9
YI	10,1	8,3	7,9	8,6
Difusión (%)	0,5	0,4	0,5	0,1
% β-cuarzo (nm)	95,8 (25)	95,3 (27)		
CTE_{25-700 °C} (x10⁻⁷ K⁻¹)				-7,6

Tabla 1-D

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
SiO₂	65,788	66,2915	64,989	66,5883
Al₂O₃	21,00	21,00	21,80	21,30
Li₂O	3,50	3,50	4,10	3,00
MgO				
ZnO	1,60	1,60	0,70	1,50
TiO₂	2,60	2,60	2,80	2,70
ZrO₂	1,70	1,70	1,70	1,70
SnO₂	0,30	0,30	0,28	0,30
As₂O₃				
BaO	2,50	2,50	3,50	2,50
SrO				
ZnO+BaO+SrO	4,10	4,10	4,20	4,00
Na₂O	1,00	0,50	0,12	0,40
K₂O				
Na₂O+K₂O			0,12	
P₂O₅				
Nd₂O₃				
CoO				
Fe₂O₃	0,0120	0,0085	0,0110	0,0117
T_{300poises} (°C)			1617	
T_{liq} (°C)			1340 - 1360	
Viscosidad a T_{liq} (poises)			6000-8000	
Ceramización	P	P	P	P
Propiedades ópticas (5 mm)				
TL (%)	85,3	86,3	85,7	83,2
YI	10,8	7,1	8,6	10,9
Difusión (%)	1,1	0,1	0,2	0,6

(continuación)

% β -cuarzo (nm)		94,3 (25)	96,2 (24)	95,4 (31)
CTE _{25-700 °C} ($\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$)			-2,1	

Tabla 1-E

	Ejemplo 17	Ejemplo 18	A	B
SiO ₂	66,570	64,116	67,634	65,525
Al ₂ O ₃	21,10	22,20	19,84	22,50
Li ₂ O	3,50	4,10	3,35	4,00
MgO			1,29	1,02
ZnO		0,80	1,57	0,43
TiO ₂	2,40	2,70	2,61	1,60
ZrO ₂	1,80	1,90	1,72	1,98
SnO ₂	0,26	0,27		0,40
As ₂ O ₃			0,80	
BaO	4,00	1,80	0,81	
SrO		1,90		
ZnO+BaO+SrO	4,00	4,50	2,38	0,43
Na ₂ O	0,36	0,20	0,15	0,75
K ₂ O			0,21	0,20
Na ₂ O+K ₂ O			0,36	0,95
P ₂ O ₅				1,30
Nd ₂ O ₃				0,2800
CoO				
Fe ₂ O ₃	0,0100	0,0140	0,0160	0,0150
T _{300poises} (°C)	1686	1598	1650	
T _{liq} (°C)			1340-1350	
Viscosidad a T _{liq} (poises)			9480-8210	
Ceramización	P	P	P	
Propiedades ópticas (5 mm)				
TL (%)	83,4	84,2	87,0	78,6
YI	10,6	11,5	11,4	8,0
Difusión (%)	0,7	0,2	0,7	1,1
% β -cuarzo (nm)	96,8 (30)	94,6 (26)	93,6 (32)	93,4 (46)
CTE _{25-700 °C} ($\times 10^{-7} \text{K}^{-1}$)	5,6	-1,7		

Tabla 1-F

	C1	C2	C3	C4
SiO ₂	65,288	66,588	66,488	70,388
Al ₂ O ₃	21,00	21,00	20,50	21,00
Li ₂ O	3,50	3,50	3,50	3,50
MgO	1,00		1,20	

(continuación)

ZnO	1,60	1,60	1,60	
TiO₂	2,60	2,60	1,80	2,60
ZrO₂	1,70	1,40	1,70	1,70
SnO₂	0,30	0,30	1,20	0,30
As₂O₃				
BaO	2,50	2,50	2,00	
ZnO+BaO+SrO	4,10	4,10	3,60	
Na₂O	0,50	0,50		0,50
K₂O				
Na₂O+K₂O				
P₂O₅				
Nd₂O₃				
CoO				
Fe₂O₃	0,0120	0,0120	0,0120	0,0120
T_{300poises} (°C)				1714
T_{liq} (°C)				
Viscosidad a T_{liq} (poises)				
Ceramización	P	P	C	
Propiedades ópticas (5 mm)				
TL (%)	82,6	67,6	80,9	
YI	15,5	29,5	30,2	
Difusión (%)	0,8	8,1	0,9	
% β-cuarzo (nm)	94,8 (26)	96,9 (36)	94,9 (45)	
CTE_{25-700 °C} (x10⁻⁷ K⁻¹)	4,7			

REIVINDICACIONES

1. Vitrocerámica transparente, esencialmente incolora y no difusora del tipo de aluminosilicato de litio que contiene una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal, en la que:

- su composición, libre de óxido de arsénico, óxido de antimonio y óxido de tierras raras, excepto en cantidades traza inevitables, contiene, expresado en porcentajes en peso de óxidos:

62-72 % de SiO_2 ,
20-23 % de Al_2O_3 ,
2,8-5 % de Li_2O ,
0,1-0,6 % de SnO_2 ,
1,9-4 % de TiO_2 ,
1,6-3 % de ZrO_2 ,
menos del 0,4% de MgO ,
0,4-3 % de ZnO y 2,1-5 % de BaO con 2,5-6 % de $\text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO}$,
menos de 250 ppm de Fe_2O_3 ; y

- los cristallitos presentes en dicha solución sólida de β -cuarzo tienen un tamaño medio inferior a 35 nm, ventajosamente inferior a 30 nm.

2. Vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, cuya composición contiene menos del 0,1 % de MgO .

3. Vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 2, cuya composición está libre de MgO excepto en cantidades traza inevitables.

4. Vitrocerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya composición contiene de 3,5 a 5% de $\text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO}$.

5. Vitrocerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuya composición contiene de 1,6 a 2 % de ZnO .

6. Vitrocerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuya composición no contiene SrO .

7. Vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, cuya composición contiene de 2,5 a 5 % de BaO .

8. Vitrocerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, contiene, al menos, en el 97 % de su peso:

SiO_2	62-72
Al_2O_3	20-23
Li_2O	2,8-5
TiO_2	1,9-4
ZrO_2	1,6-3
SnO_2	0,1-0,6
MgO	menos del 0,4 %
ZnO	0,4-3
BaO	2,1-5
SrO	0-5
CaO	0-1
Na_2O	0-1
K_2O	0-1
Fe_2O_3	menos de 250 ppm
CoO	0-30 ppm
P_2O_5	0-3

9. Vitrocerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, contiene, al menos, en el 97 % de su peso:

SiO_2 63-69

5	Al ₂ O ₃	20-22
	Li ₂ O	3-4,5
	TiO ₂	2-3
	ZrO ₂	1,6-2
	SnO ₂	0,1-0,4
	MgO	menos del 0,1%
	ZnO	0,4-2
10	BaO	2,1-5 (ventajosamente de 2,1-4)
	CaO	0-1
	Na ₂ O	0-1
	K ₂ O	0-1
15	Fe ₂ O ₃	menos de 180 ppm
	CoO	0-10 ppm
	P ₂ O ₅	0-2
20	10. Vitrocerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, contiene, al menos, en el 97 % de su peso:	
25	SiO ₂	63-69
	Al ₂ O ₃	20-22
	Li ₂ O	3-4
	TiO ₂	2-3
	ZrO ₂	1,6-2
30	SnO ₂	0,1-0,4
	MgO	menos del 0,1%
	ZnO	1,6-2
	BaO	2,1-5 (ventajosamente de 2,5 a 5)
35	CaO	0-1
	Na ₂ O	0-1
	K ₂ O	0-1
	Fe ₂ O ₃	menos de 180 ppm
40	CoO	0-10 ppm
	P ₂ O ₅	0-2.
45	11. Vitrocerámica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que tiene una transmisión integrada para un espesor de 5 mm, de más del 81 %, ventajosamente más del 84 %, un índice de amarillez para un espesor de 5 mm, de menos de 14, ventajosamente menos de 12 y un porcentaje de difusión para un espesor de 5 mm, inferior al 2,5 %, ventajosamente inferior al 1,5 %.	
50	12. Artículo que consiste, al menos en parte, ventajosamente en su totalidad, en una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, consistiendo principalmente en una puerta o ventana ignífugas, en una placa superior de cocina o en un escudo.	
55	13. Vidrio de aluminosilicato de litio, precursor de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, cuya composición permite obtener una vitrocerámica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.	
60	14. Procedimiento para elaborar una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende el tratamiento térmico de una mezcla por lotes de materias primas capaces de vitrificarse, que contiene SnO ₂ como agente de afinado, en condiciones que aseguran sucesivamente la fusión, el afinado y la ceramización mediante una primera etapa de nucleación y una segunda etapa de crecimiento de cristales, caracterizado por que dicha mezcla por lotes tiene una composición con la que se puede obtener una vitrocerámica que tiene la composición en peso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y por que dicha ceramización se aplica:	
65	- en un intervalo de temperatura entre 650 y 850 °C, de 15 minutos a 4 horas para la etapa de nucleación, y	

- en un intervalo de temperatura entre 860 y 935 °C, de 10 minutos a 2 horas para la etapa de crecimiento de cristales.

5 15. Procedimiento para elaborar un artículo de acuerdo con la reivindicación 12, en una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende sucesivamente:

10 - fundir una mezcla por lotes de materias primas capaces de vitrificarse, conteniendo dicha mezcla por lotes SnO₂ como agente de afinado; seguido de afinar el vidrio fundido obtenido;
- enfriar el vidrio fundido afinado obtenido y simultáneamente conformarlo a la forma deseada para el artículo pretendido; y
- ceramizar el vidrio conformado, mediante una primera etapa de nucleación y una segunda etapa de crecimiento de cristales;

15 teniendo dicha mezcla por lotes una composición con la que se puede obtener una vitrocerámica que tiene la composición en peso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y aplicándose la ceramización:

20 - en un intervalo de temperatura entre 650 y 850 °C, de 15 minutos a 4 horas para la etapa de nucleación, y
- en un intervalo de temperatura entre 860 y 935 °C, de 10 minutos a 2 horas para la etapa de crecimiento de cristales.