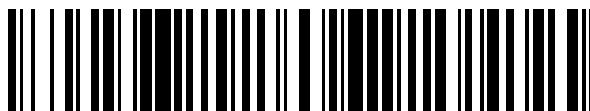


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 568**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2010** **E 10001178 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013** **EP 2226303**

54 Título: **Procedimiento para la fundición y el refinado no contaminantes de una masa fundida de vidrio para un vidrio de partida de una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio (LAS)**

30 Prioridad:

05.03.2009 DE 102009011850

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

29.01.2014

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (100.0%)
HATTENBERGSTRASSE 10
55122 MAINZ, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÖNBERGER, KLAUS;
SIEBERS, FRIEDRICH;
KOSMAS, IOANNIS;
STUBENRAUCH, MATTHIAS;
BLEI, HORST;
BEST, REINER;
DÖRING, ECKHART y
JAKOB, UDO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 440 568 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

Procedimiento para la fundición y el refinado no contaminantes de una masa fundida de vidrio para un vidrio de partida de una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio (LAS)

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fundición y el refinado no contaminantes de una masa fundida de vidrio para un vidrio de partida cristalizabile de una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio (LAS)

10 En la fundición de vidrio se forman, como consecuencia de la reacción química de las materias prima de partida, de la mezcla, cantidades considerables de gases. En el caso de rellenos de mezclas económicos habituales se necesitan aprox. 1,3 kg de materias primas de la mezcla para la producción de aproximadamente 1 kg de vidrio. Esto significa que durante la fusión se liberan cantidades considerables de gases tales como H₂O, O₂, CO₂, SO₂, NO_x, N₂ y el aire atrapado en la mezcla. La etapa de procedimiento para la eliminación de las burbujas de gas a partir de la masa líquida de vidrio se denomina refinado.

15 Al disponer la mezcla en la bandeja de fusión se forma un montón de mezcla sobre la masa líquida de vidrio que, en forma la denominada alfombra de mezcla, se extiende en distinta medida en la bandeja de fusión.

20 Durante el calentamiento de la mezcla discurren muy diferentes reacciones que conducen a la formación de vidrio. Una descripción de estas reacciones se encuentra en el libro "Allgemeine Technologie des Glases, Grundlagen des Schmelzens und der Formgebung" ("Tecnología general del vidrio, fundamentos de la fundición y la formación"), Prof. Dr. H.A. Schaeffer, Erlangen, septiembre de 1985. Estas reacciones se dividen, con la temperatura ascendente, en general en:

- deshidratación
- 25 - reacciones de estado sólido en las zonas los contactos de los granos (por ejemplo, formación de silicato)
- formación de masas fundidas carbonatadas, que envuelven a los granos de cuarzo
- reacciones de descomposición que producen burbujas (CO₂, NO_x, O₂, SO₃)
- formación de masas fundidas silicáticas

30 A continuación tiene lugar la disolución de los restantes componentes de la mezcla en la masa fundida silicática.

Bajo las condiciones de temperatura de la fundición de la mezcla estas reacciones discurren más o menos una junto a otra. La mayor parte de los gases se desprende durante las reacciones de la mezcla y la formación de la masa fundida áspera por parte de la manta de la mezcla.

35 Estas etapas de reacción discurren también en el caso de rellenos de materias primas para la mezcla de los vidrios de partida de vitrocerámicas de silicato de litio y aluminio (LAS). Los componentes principales son en este caso, por norma general, arena de cuarzo como fuente para el componente de vidrio de SiO₂, óxido de aluminio o trihidróxido de aluminio como fuente del componente de Al₂O₃ y carbonato de litio como fuente del componente de Li₂O. Además, la mezcla contiene nitratos con el fin de ajustar el estado de oxidación. En el caso del aumento de la temperatura de la mezcla, se produce primero la entrega de agua, después la descomposición de nitrato y, a continuación, la formación de la fase líquida. Decisivo para la fundición es la formación de un eutéctico a base de los componentes principales Li₂O y SiO₂ a aprox. 1030 ° C. En esta primera fase silicática líquida, rica en litio, comienzan a desprenderse las materias primas cristalinas restantes tales como óxido de aluminio, arena de cuarzo, zirconio, el agente de refinado, así como una parte de los gases restantes tales como, por ejemplo, O₂, CO₂, NO_x, N₂ y SO₂. Con el aumento de la disolución de las materias primas cristalinas restantes en la fase líquida se reduce la solubilidad del gas de la fase líquida y se produce la formación de ampollas. En este caso, las burbujas crecen o se contraen, cuando la presión interna de las burbujas es menor o mayor que la presión de equilibrio de los gases disueltos. Por lo tanto, los gases disueltos deben ser eliminados durante el refinado o deben reducirse a una cantidad que ya no perturbe.

50 El resto de gas disuelto en el producto final es decisivo para la posterior liberación (re-ebullición) y, por lo tanto, debería ser tan pequeño como fuese posible.

Arena de cuarzo y silicato de zirconio o bien óxido de zirconio son las últimas materias primas de la mezcla que se disuelven en la masa líquida de vidrio. Son aquellas materias primas que determinan el tiempo de fundición y en las que, en el caso de rendimientos demasiado altos, existe el riesgo de restos de la mezcla. La velocidad de disolución es baja en los vidrios de LAS y burbujas adheridas llevan a las fases cristalinas a la superficie de la masa líquida de vidrio. La formación de capas superficiales de cuarzo residual o bien de la cristobalita (SiO₂) y baddeleyita (ZrO₂) formadas a partir del mismo a altas temperaturas es particularmente acusada en el caso de vidrios de aluminosilicato.

60 La naturaleza del proceso de la fundición con una selección deliberada de las materias primas de la mezcla, la formación de la alfombra de mezcla y la temperatura del vidrio en el intervalo de fundición tiene, por consiguiente, consecuencias decisivas para todas las etapas parciales posteriores de la fabricación de vidrio hasta la calidad del producto. Si la velocidad de fundición durante el proceso de fundición no está ajustada a la retirada al término del tratamiento debido a un rendimiento demasiado elevado en la bandeja, se producen problemas de calidad (vestigios de

la mezcla, burbujas) en el vidrio. Las materias primas de la mezcla poco solubles acceden a través de la capa de la superficie o a través del flujo en profundidad a las zonas posteriores de la bandeja de fusión. Durante su disolución, la solubilidad del gas disminuye en la zona modificada químicamente en torno a los granos de la mezcla y se produce el efecto descrito de la formación de burbujas. Los granos de cuarzo residuales que se disuelven son núcleos extraños para una constante formación de burbujas (Nölle, Günther, Technik der Glasherstellung, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart 1997, 3ª edición, pág. 83). Las micrografías muestran que tales burbujas en el borde de la disolución de partículas de cuarzo residuales que se desprenden confirman este mecanismo. Este tipo de burbujas, las cuales se generan en una etapa tardía del proceso de fundición, apenas pueden ser retiradas de la masa líquida de vidrio.

Una selección preestablecida de las materias primas de la mezcla tiene, por lo tanto, el potencial de reducir el tamaño de la alfombra de la mezcla y la formación de las capas superficiales. Al reducir las materias primas de la mezcla poco solubles se reduce el riesgo de vestigios de la mezcla y burbujas finales. Medidas que sirven para la homogeneización determinan, de manera conocida, siempre una aportación para el refinado y viceversa. Por lo tanto, es ventajosa una materia prima de la mezcla, que se asemeje a la composición del vidrio deseado. Por lo tanto, también se añade a la mezcla cristales de vidrio que resultan durante la producción. Una reducción de la alfombra de la mezcla y de la formación de la capa superficial también favorece la incorporación de calor por parte de la radiación infrarroja de los quemadores de gas y por la reflexión de la bóveda por la reflexión de la estructura superior de la bandeja.

En una bandeja de fusión típica, el refinado de la masa líquida de vidrio se lleva a cabo en una etapa del procedimiento dispuesta a continuación en el tiempo y en una zona separada en el espacio. Las dos zonas están separadas por el denominado punto de expansión de la bandeja de fusión. El punto de expansión es el lugar de la temperatura más alta de la masa líquida de vidrio, es decir, tiene lugar un flujo dirigido hacia arriba de la masa líquida de vidrio. En el diseño de las bandejas típicas se conocen diversas estructuras internas:

- Pared de rebose para evitar corrientes de cortocircuito y para lograr un aumento de la temperatura debido a una baja altura del soporte de vidrio
- pretil para evitar corrientes de cortocircuito, especialmente en la superficie, así como para evitar corrientes de retorno
- Quemadores de gas, por lo general dispuestos en dirección transversal, que emiten su calor por radiación de la llama o por reflexión sobre la bóveda a la masa líquida de vidrio
- Calefacción eléctrica adicional para aumentar la temperatura de transición vítrea media y la estabilización de la corriente
- Boquillas de insuflado en disposición transversal y/o longitudinal a la dirección de flujo del vidrio para evitar corrientes de cortocircuito, para la estabilización de la corriente y para el aumento de la temperatura de transición vítrea media mediante el transporte de vidrio molido en frío a la superficie caliente.

Por norma general, el punto de expansión está fijado en el espacio por la distribución de energía (ajuste de los quemadores de gas y la calefacción eléctrica adicional), o mediante medidas constructivas adicionales, tales como un pretil de sobrecorriente, boquillas de insuflado o una calefacción eléctrica adicional en el fondo de la bandeja.

El pretil es particularmente adecuado para oponerse al avance de las capas superficiales críticas de vidrios de LAS en la zona trasera de refinado y de retroceso de la bandeja de fusión.

El nivel del vidrio debe ajustarse a la transmisión de infrarrojo de la masa líquida de vidrio. En general se ha de evitar un nivel del vidrio demasiado alto para impedir zonas frías en el suelo, lo cual contribuye a aumentar la temperatura media de transición vítrea.

Los efectos de las estructuras internas sobre las condiciones de flujo en la bandeja de fusión se describe y se representan gráficamente, p. ej., en el libro ya citado de Nölle (pág. 87 y siguientes).

Durante el refinado se fomentan los esfuerzos de las burbujas de gas, por su impulso estático como consecuencia de la diferencia de densidades entre las burbujas de gas y la masa líquida de vidrio, por ascender en la masa de vidrio fundido y luego escapar a la atmósfera. Este proceso no requiere de medidas fomentadoras en el refinado, pero sí una cantidad considerable de tiempo, lo cual encarecería el proceso de producción debido a largos tiempos de parada y de un bajo rendimiento de la bandeja resultante de lo anterior.

Para los vidrios de partida de LAS han surgido como procedimientos de refinado diferentes métodos de una manera conocida.

Como agentes de refinado químicos para los vidrios de partida de LAS se han acreditado especialmente el óxido arsénico y el óxido de antimonio en cantidades de 0,3 a 1,5% en peso. Estos agentes de refinado liberan gases O₂ a la masa líquida de vidrio a temperaturas de refinado convencionales en torno a 1600 ° C y por debajo, los cuales acceden por difusión a las burbujas de gas. Las cantidades de gas que acceden así adicionalmente a las burbujas de gas conducen al crecimiento deseado de las burbujas y, con ello, a la elevada temperatura de ascenso deseada de las burbujas de gas. Las burbujas de gas ascendentes fomentan la homogeneidad de la masa líquida de vidrio y actúan en contra de la capa superficial. Estos agentes de refinado son compatibles con las propiedades requeridas de la

vitrocerámica y conducen a buenas calidades de las burbujas de la masa fundida.

Aun cuando estas sustancias están firmemente integradas en la estructura del vidrio, son perjudiciales bajo aspectos de seguridad y de protección del medio ambiente. En la obtención y tratamiento de las materias primas y debido a la evaporación en la masa fundida, se deben tomar precauciones.

5 La búsqueda de agentes de refinado químicos alternativos, que son de menor importancia desde puntos de vista medioambientales, ha conducido al empleo de óxido de estaño. La sustitución del óxido arsénico o de antimonio contaminante por óxido de estaño solo no es posible sin más a causa de insuficientes calidades de las burbujas para rendimientos de la bandeja rentables. Debido a la escasa solubilidad del óxido de estaño en los vidrios de salida de LAS, el contenido máximo está limitado a valores menores que 0,6% en peso, e inferiores. Por lo demás, debido a la baja solubilidad, se produce una desvitrificación durante el moldeo. Los cristales que contienen Sn, formados en la desvitrificación, merman la resistencia del vidrio y de la vitrocerámica fabricada a partir del mismo. Por lo tanto, no son posibles concentraciones de agente de refinado elevadas como en el refinado químico con óxido de arsénico o de antimonio. Además, el óxido de estaño libera en cantidades suficientes el oxígeno necesario para el refinado sólo a temperaturas elevadas. Esto reduce la eficacia del empleo de óxido de estaño como agente de refinado a temperaturas de fusión convencionales habituales hasta 1700 °C. También el efecto favorable de la homogeneización de la masa líquida de vidrio, que se opone a la formación de capas superficiales debido a las bajas cantidades del gas de refinado O₂, es menos acusado.

20 Por lo tanto, se han buscado caminos de reforzar con medidas adicionales el efecto de refinado del óxido de estaño.

Para lograr buenas calidades de burbujas, por ejemplo a temperaturas de fusión y de refinado convencionales (máx. 1700 °C), se emplean, junto al óxido de estaño, otros agentes de refinado. Una serie de documentos describen el uso de compuestos halogenados como agentes de refinado adicionales.

25 Así, en las solicitudes japonesas JP 11 100 229 A y JP 11 100 230 A se describe el uso de 0,1 - 2 % en peso de SnO₂ y 0 - 1 % en peso de Cl. De acuerdo con estos documentos, se efectúa una coloración mediante la adición de V₂O₅ como único colorante.

30 Se da asimismo a conocer la adición de 0,05 - 1 % en peso de flúor (documento US 2007 0004578 A1) y 0,01 - 1 % en peso de bromo (documento US 2008 0026927 A1) para sustentar el refinado con SnO₂. El colorante principal es V₂O₅. La adición de los compuestos de haluro es desventajosa, ya que se vaporizan fuertemente a la temperatura de fusión y, con ello, se forman compuestos tóxicos tales como, p. ej., HF o HCl. Estos compuestos siguen atacando a los ladrillos refractarios en la bóveda de la bandeja de fusión y se produce una corrosión.

35 En el documento US 2007 0129231 A1 se describe el uso combinado de 0,15 a 0,3% en peso de SnO₂ en combinación con 0,7 a 1,5% en peso de CeO₂ y/o MnO₂ en calidad de agente de refinado. En comparación con el refinado por As₂O₃, estas combinaciones de agentes de refinado proporcionan calidades de burbujas claramente peores a pesar de los contenidos relativamente altos de CeO₂ y/o MnO₂. Esto se debe a que CeO₂ y MnO₂ disocian el oxígeno necesario para el refinado a temperaturas relativamente bajas y son menos eficaces para el refinado de vidrios de partida de LAS.

Dado que el agente de refinado óxido de estaño libera el oxígeno necesario para el refinado a temperaturas elevadas a partir de aprox. 1630 °C en cantidades mayores, se ofrece el refinado a alta temperatura por encima de 1700 °C con el fin de lograr buenas calidades de burbujas.

45 Así, por ejemplo, a partir del documento DE 199 39 771 B4 se conoce generar con grupos de refinado separados, dispuestos a continuación de la bandeja de fusión, con una tecnología de alta frecuencia y de crisol, temperaturas elevadas entre 1700 °C y 2800 °C, a fin de reducir la viscosidad de la masa fundida y, con ello, aumentar la velocidad de ascenso de las burbujas de gas. Típicamente, en este caso están previstos dos grupos de refinado independientes, interconectados.

50 También el documento WO 02/16279 A1 (= DE 199 39 787 A1) describe, entre otros, la producción de una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio (LAS) teñida con V₂O₅ en unión con agentes reductores por medio de refinado a alta temperatura a 1975 °C durante 1 h sin el agente de refinado estándar óxido de arsénico o de antimonio, sino con agentes de refinado alternativos tales como SnO₂, CeO₂, sulfatos o compuestos de cloruro. Esta vitrocerámica de aspecto negro se utiliza típicamente para la fabricación de superficies de cocción y se encuentra bajo el nombre de marca CERAN SUPREMA® en el mercado.

55 Estos grupos de refinado a alta temperatura adicionales requieren inversiones en grupos específicos y una distribución diferente de la incorporación de energía. Tampoco este estado conocido de la técnica transmite una doctrina de cómo se mejora la calidad de las burbujas de la vitrocerámica a través de la habilitación de una mezcla definida y un refinado con óxido de estaño y óxido de hierro, lo cual conduce a considerables ventajas técnicas y económicas.

60 Otro procedimiento de refinado físico lo representa el denominado refinado a baja presión. A modo de ejemplo, se remite al documento EP 0908417 A2. En el refinado a baja presión las burbujas presentes en la masa fundida crecen también. Las burbujas se vuelven mayores por estos efectos, ascienden más rápidamente a la superficie de la masa

fundida y pueden dejar a ésta en el espacio del horno dispuesto por encima. Para este procedimiento son necesarias estructuras complejas.

El documento DE 10 2005 039919 A1 describe un procedimiento para refinar una masa líquida de vidrio para un vidrio verde de vitrocerámica, así como una bandeja de fusión diseñada correspondientemente. Se habilita una mezcla de vidrio sobre la base de un sistema de vidrio de silicato de litio y aluminio (LAS) con la única adición de óxido de estaño como agente de refinado con un contenido de < 0,4% en peso, renunciando al óxido de arsénico y/o de antimonio como agente de refinado. La fundición de la mezcla y el refinado de la masa fundida se llevan a cabo a temperaturas < 1700 °C, renunciando a grupos de refinado de alta temperatura especiales adicionales. Dependiendo del diseño de la bandeja, del contenido en agente de refinado y de la temperatura media de transición vítrea resulta para la calidad de burbujas exigida un tiempo de permanencia mínimo del vidrio a ser refinado en la bandeja. También en el caso de este método se anulan las desventajas del refinado puro de SnO₂ en el caso de temperaturas de refinado convencionales en los rendimientos de la bandeja. El documento describe diferentes diseños de bandejas de fusión que también se tienen en cuenta en la presente invención.

Diseños de bandejas de fusión que también se tienen en cuenta en la presente invención.

Es misión de la invención habilitar un procedimiento para la fundición y el refinado no contaminante de una masa líquida de vidrio para un vidrio de partida de una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio (LAS) que garantice una producción rentable con contenidos en agente de refinado moderados con números de burbujas correspondientemente pequeños y, con ello, también en el producto cerámico.

Esta misión se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

La solución del problema se consigue, de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento para la fundición y el refinado no contaminante de una masa líquida de vidrio para un vidrio de partida de una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio (LAS), con las etapas:

- habilitar una mezcla de vidrio, sobre la base de un sistema de vidrio de silicato de litio y aluminio (LAS) con la adición de 0,1 - < 0,6% en peso de óxido de estaño como agente de refinado principal y de 0,05 - 0,3% en peso de óxido de hierro para un refinado de combinación, renunciando a óxido de arsénico y/o antimonio como agente de refinado,
- disponer el relleno de materias primas para la mezcla de vidrio en el sentido de que la proporción de la materia prima arena de cuarzo, utilizada habitualmente para la introducción del componente de vidrio SiO₂, es menor que 40% en peso, preferiblemente menor que 15% en peso, y de manera particularmente preferida, menor que 5% en peso, y
- refinado de la masa líquida de vidrio a temperaturas de al menos 1600 y preferiblemente al menos 1650 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la fundición y el refinado no contaminante de una masa líquida de vidrio para un vidrio de partida de una vitrocerámica de LAS se caracteriza por que a excepción de trazas inevitables, se renuncia a los agentes de refinado químicos óxido arsénico y/o de antimonio y se alcanzan los números bajos deseados de burbujas mediante la combinación de varias medidas.

Se utiliza óxido de estaño como agente de refinado principal en contenidos de 0,1 a < 0,6% en peso. Debido a la entrega descrita del oxígeno necesario para el refinado a altas temperaturas, se requiere, además, que la masa líquida de vidrio se caliente a temperaturas de al menos 1600 °C y preferiblemente de al menos 1650 °C para el refinado.

Sin embargo, se ha demostrado que estas medidas no son suficientes por sí solas. Para el aumento deseado por razones económicas del rendimiento de la bandeja es asimismo necesario disponer ya el relleno de materia prima para la cantidad de vidrio de manera que se minimice la proporción de la materia prima arena de cuarzo habitualmente utilizada para introducción del componente de vidrio SiO₂. En el caso de contenidos más altos, se forma durante la fusión de la mezcla en la superficie de vidrio, una capa la cual penetra relativamente bastante en la bandeja de fusión. Esta capa superficial está enriquecida en los vestigios de mezcla de SiO₂ (cuarzo residual) y la materia prima Zr. Las partículas de la mezcla se mantienen mediante burbujas adherentes en la superficie del vidrio. Mediante la lenta disolución se generan burbujas en estadios posteriores del proceso de fusión, que empeoran la calidad de las burbujas. Para reducir al mínimo la arena de cuarzo como fuente para la formación de burbujas en la última etapa del proceso, la proporción de la arena de cuarzo en el relleno de materia prima para la mezcla de vidrio debe ser menor que 40% en peso, preferiblemente menor que 15% en peso. En el caso del cálculo no se consideran fragmentos eventualmente añadidos, ya que en primer término se trata de fundir y homogeneizar las materias primas de la mezcla que no coincidan en su composición con el vidrio de LAS. Particularmente preferido es una proporción de la arena de cuarzo en el relleno de materia prima para la mezcla de vidrio de menos de 5% en peso. A estos valores bajos se consigue particularmente buenas calidades del vidrio en relación con la formación de burbujas, homogeneidad, y un favorable comportamiento de fusión con escasos vestigios de mezcla en la superficie.

Las medidas mencionadas son necesarias en combinación para lograr el número deseado de burbujas. Éstos ascienden a menos de 3 burbujas/kg de vidrio, preferiblemente a menos de 1 burbuja/kg de vidrio. Estos valores se basan en tamaños de burbuja que son de al menos 100 µm.

La renuncia a óxido de arsénico y de antimonio como agente de refinado significa que los vidrios obtenidos están

esencialmente técnicamente exentos de estos componentes. Como impurezas, los componentes As o Sb se presentan habitualmente en cantidades de menos de 0,04% en peso.

De acuerdo con el procedimiento, se emplea una combinación del agente de refinado óxido de estaño y óxido de hierro con el fin de alcanzar mejores resultados en relación con la calidad de la burbuja y la rentabilidad. Si bien se conoce el uso de óxido de estaño como agente de refinado, el uso de óxido de hierro no ha encontrado hasta ahora técnicamente ninguna atención especial como agente de refinado. Esto es debido, por una parte, al hecho de que la entrega de oxígeno, ligada con la transición de Fe^{3+} a Fe^{2+} , de manera similar al óxido de estaño, se inicia sólo a altas temperaturas por encima de aprox. 1600 °C en grandes cantidades. Además, el óxido de hierro es un colorante y es indeseado en la producción de vidrios transparentes.

Como se ha demostrado, con la combinación de los dos agentes de refinado aumenta claramente la eficacia de los dos agentes de refinado. Esto se explica por interacciones Redox entre los dos agentes de refinado. En el caso de la presencia de óxido de estaño en la masa líquida de vidrio, se encuentra una mayor proporción de Fe^{2+} que en el caso de una masa fundida con una composición por lo demás idéntica que no contiene óxido de estaño. Esta observación apoya esta explicación.

La mezcla de vidrio, sobre la base de un sistema de vidrio de silicato de litio y aluminio (LAS) debe contener como agente de refinado una combinación de 0,1 - < 0,6% en peso de estaño y 0,05 - 0,3% en peso de óxido de hierro.

Dado que el proceso de refinado está estrechamente ligado con la homogeneización, es ventajoso, cuando se utiliza una materia prima mezcla, que ya contiene los componentes principales del vidrio de LAS, SiO_2 , Al_2O_3 y Li_2O y que se aproxima a la composición de vidrio final. Esto se consigue debido a que un compuesto de $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ asciende a más de 70% en peso. En el cálculo no se consideran fragmentos eventualmente añadidos.

Preferiblemente, como materia prima principal de la mezcla se emplean petalita y/o espodumena. Su uso permite introducir homogéneamente los tres componentes principales en una proporción que se aproxima a la composición del vidrio de LAS. La proporción de la arena de cuarzo en la mezcla es mínima para esta materia prima.

Mediante esta medida también se minimiza la alfombra de mezcla que resulta en la fundición de la mezcla. La reducción al mínimo de la alfombra de mezcla flotante sustenta la incorporación de calor por el calor de la llama de los quemadores de gas y a través de la reflexión de la bóveda de vidrio en la masa líquida de vidrio. Esto es ventajoso, debido a que con ello se favorecen las altas temperaturas de transición vítrea positivas para el refinado con óxido de estaño y también óxido de hierro. Además, esto es ventajoso por razones económicas, dado que son posibles mayores rendimientos de la bandeja y resultan menos pérdidas de energía.

De acuerdo con un procedimiento preferido, la mezcla de vidrio para el sistema de vidrio de LAS se habilita de modo que la relación de la cantidad máxima liberada durante el refinado del gas de refinado O_2 (en moles) se encuentra en una cierta relación con la cantidad de los gases extraños insolubles que se liberan en la descomposición de la mezcla. Como gases extraños insolubles se designan los gases que se liberan durante la descomposición tales como CO_2 , SO_2 , NO_x , N_2 , que tienen muy baja solubilidad en vidrios de LAS. Frente a ello, el H_2O bien soluble de manera conocida no cuenta para estos gases extraños insolubles. La relación basada en las cantidades de gas en moles, que conducen a resultados particularmente buenos en el refinado es:

$$O_2 \text{ [mol]} / \text{gases extraños [mol]} > 0,02$$

La cantidad del gas O_2 del refinado que se libera debe ser de al menos el 2% de la cantidad de los gases extraños insolubles que se liberan. De este modo se consigue que el gas O_2 del refinado para el refinado esté a disposición en cantidades suficientes como para que pueda difundir en las burbujas de los gases extraños insolubles. Debido al aumento de tamaño y al ascenso acelerado de las burbujas, éstas se eliminan durante el refinado de la masa líquida de vidrio.

Para la homogeneización de la masa líquida de vidrio y para un procedimiento de fundición mejorado es ventajosa la adición de 20 a 60% en peso de pedazos de vidrio a la mezcla de vidrio. Durante la fundición se continúa reduciendo la formación de la alfombra de la mezcla y de la capa superficial. Se trata esencialmente de pedazos de vidrio que corresponden a la composición del vidrio de LAS y que resultan en la producción de, por ejemplo, los desagües del fondo de la bandeja de fusión o residuos de corte cuando se cortan los pedazos de vidrio a partir de la cinta de vidrio producida o, en general, a partir de residuos de la producción. Para efectuar este favorable efecto de homogeneización, la mínima cantidad de pedazos de vidrio añadidos es 20% en peso. La cantidad, por razones económicas, no debe exceder de 60% en peso, dado que estos pedazos de vidrio se fundieron con el uso de energía y se pretende mantener pequeño el desecho.

Como ya se ha indicado, es ventajoso para el aumento de la temperatura de la masa líquida de vidrio reducir la alfombra de mezcla y la formación de la capa superficial. La radiación de calor procedente de las llamas del propio quemador de gas y por la reflexión de la bóveda de la bandeja penetra sin obstáculos en la masa líquida de vidrio y es absorbida.

Dependiendo del nivel de vidrio, también el fondo de la bandeja de fusión se calienta en mayor o menor medida. Se ha de evitar un fondo de la bandeja demasiado frío, ya que de este modo se reduce la temperatura de la masa líquida de vidrio. A la variación del nivel de vidrio en la bandeja de fusión se le imponen limitaciones, por motivos técnicos, para la optimización de la temperatura del fondo. Si el nivel de vidrio debe elegirse muy bajo, en el caso de un tamaño dado de

la bandeja para el volumen de fusión, esto significa una gran base no rentable de la bandeja. En el caso de un nivel de vaso demasiado grande existe el riesgo de que burbujas profundas no puedan ser eliminadas de la masa fundida debido a la gran altura de subida. Por lo tanto, es ventajoso ajustar la absorción de infrarrojos de la masa líquida de vidrio de manera que para un nivel medio de vidrio de aprox. 50 a 100 cm se alcancen buenas condiciones de absorción para la radiación de calor de la estructura superior de la bandeja. Con ello se determina una buena incorporación de calor para elevar la temperatura de la masa líquida de vidrio. La absorción de infrarrojos de la masa líquida de vidrio no debe ser demasiado alta, con el fin de que el fondo de la bandeja no sea demasiado frío y la masa líquida de vidrio sea lo suficientemente calentada homogéneamente en profundidad. Por otra parte, se debe evitar que el fondo de la bandeja con los ladrillos refractarios se caliente demasiado. En el caso de un calentamiento demasiado elevado de los ladrillos refractarios, éstos pueden ser la fuente de burbujas secundarias por la reacción con el masa líquida de vidrio. Los dos requisitos se añan bien entre sí si la absorción de infrarrojos del vidrio, medida a 1600 nm, a la temperatura ambiente y un grosor de 4 mm, corresponde a un valor de 40 a 80%. Dado que los componentes del vidrio y también el V₂O₅ empleado opcionalmente para la coloración absorben poco en el infrarrojo, al agente de refinado óxido de hierro y, en este caso, a la porción de Fe²⁺ se les otorga un papel decisivo para el ajuste de la absorción de infrarrojos de la masa líquida de vidrio. Esto se consigue con los contenidos de acuerdo con la invención de 0,05 a 0,3% en peso.

Mediante la combinación de acuerdo con la invención de las medidas descritas para el refinado se consigue, con contenidos moderados de refinado, llevar a cabo de manera rentable el refinado a temperaturas de la masa líquida de vidrio de menos de 1700 °C. A estas temperaturas del refinado, el refinado se ha de llevar a cabo todavía en bandejas de fusión convencionales sin necesidad de equipo adicional tal como, p. ej., grupos de refinado a alta temperatura o baja presión especiales con las calidades requeridas de las burbujas. La ventaja económica estriba en que se pueden ahorrar los costos de inversión para los grupos adicionales.

En el refinado en una bandeja de fusión construida convencionalmente esta temperatura se alcanza en el punto de origen. Mediante el flujo dirigido hacia arriba en el punto de origen, las burbujas llegan a las proximidades de la superficie. Con ello, es mínima también la distancia que tienen que cubrir las burbujas hasta su separación de la masa líquida de vidrio. Si la temperatura de transición vítrea es alta aquí, esto significa una baja viscosidad del vidrio y, con ello, altas velocidades de ascenso de las burbujas que además se ampliaron por las altas temperaturas. Con el fin de alcanzar este ajuste local de la temperatura en la bandeja de fusión, se elige preferiblemente un diseño de la bandeja, en el que se caldee tanto eléctricamente con electrodos como con quemadores de gas.

En un procedimiento alternativo, puede ser ventajoso llevar a cabo el refinado de la masa líquida de vidrio a temperaturas superiores a 1700 °C, preferiblemente mayores que 1750 °C. Este es particularmente el caso cuando se establecen altos requisitos a la calidad de burbujas y/o cuando para un tamaño dado de la bandeja de fusión se desean mayores rendimientos de la bandeja. Una bandeja de fusión con un grupo de refinado a alta temperatura también es más flexible con respecto a la composición de vidrio a fundir. Si por motivos técnicos, p. ej. condicionados por requisitos especiales al producto de vitrocerámica, se requieren composiciones de vidrio con mayores temperaturas de fusión, entonces éstas se han de refinar mediante el empleo del refinado a alta temperatura, asimismo sin problemas técnicos con una calidad satisfactoria de las burbujas.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se habilita una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS, lo cual conduce a una vitrocerámica de color con cristales mixtos con alto contenido en cuarzo como fase cristalina predominante, con una composición en % en peso sobre una base de óxido, que consiste esencialmente en:

Li ₂ O	3,0 - 4,2
Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,2 - 1,5
MgO	0 - 1,5
Σ CaO + SrO + BaO	0 - 4
ZnO	0 - 2
B ₂ O ₃	0 - 2
Al ₂ O ₃	19 - 23
SiO ₂	60 - 69
TiO ₂	2,5 - 4
ZrO ₂	0,5 - 2
P ₂ O ₅	0 - 3
SnO ₂	0,1 - < 0,6
Σ TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	3,8 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,06

Fe₂O₃ 0,05 - 0,3

5 La expresión "consiste esencialmente en" significa que los componentes listados deben ser por lo menos 96%, por norma general 98% en peso de la composición total. Una variedad de elementos tales como F, Cl o los álcalis Rb, Cs son impurezas comunes en las materias primas de mezcla utilizadas a gran escala técnica. Otros compuestos tales como, p. ej., los de los elementos Ge, tierras raras, Bi, W, Nb, Ta, Y se pueden añadir en pequeñas cantidades.

10 Algunos componentes polivalentes, tales como el agente de refinado SnO₂ y Fe₂O₃ así como V₂O₅ están recogidos, como de costumbre, en su estado de oxidación más alto. Una cierta proporción de estos componentes se encuentra en el vidrio fundido de manera conocida, debido a la cada vez mayor entrega de oxígeno a la temperatura de fusión en el estado de valencia inferior.

15 Además del óxido de color V₂O₅ en contenidos de 0,01 a 0,06% en peso pueden emplearse también otros componentes colorantes tales como, p. ej., compuestos de cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, selenio, tierras raras, molibdeno para apoyar la coloración. Su contenido se limita a cantidades de como máximo alrededor de 1% en peso, debido a que estos compuestos reducen generalmente la transmisión en el infrarrojo.

20 El contenido de agua de los vidrios de partida para la producción de las vitrocerámicas de acuerdo con la invención depende, por lo general, de la elección de las materias primas de mezcla y de las condiciones de proceso en la masa fundida entre 0,015 y 0,06 mol/l. Esto corresponde a valores β-OH de 0,16 a 0,64 mm⁻¹ para los vidrios de partida.

Con el fin de mejorar la calidad de las burbujas, además de los agentes de refinado principales óxido de estaño y óxido de hierro pueden emplearse adicionalmente otros aditivos de refinado tales como, p. ej., CeO₂, compuestos de sulfatos, sulfuros y haluros. Sus contenidos se limitan, por lo general, a cantidades de hasta 1% en peso.

25 Los óxidos Li₂O, Al₂O₃ y SiO₂ en los límites especificados preferidos son componentes necesarios de los cristales mixtos de alto contenido en cuarzo. La adición de los metales alcalinos Na₂O y K₂O en contenidos de 0,2 a 1,5% en peso mejora la capacidad de fusión y la estabilidad de desvitrificación durante la conformación del vidrio.

30 Además, se requieren aditivos de TiO₂ y ZrO₂ en las cantidades especificadas como agentes de nucleación para la cristalización en la producción de la vitrocerámica. La cantidad de los componentes con un efecto de nucleación TiO₂, ZrO₂ y SnO₂ debe ascender en conjunto a 3,8 hasta 6% en peso, con el fin de garantizar la nucleación de la cristalización de la vitrocerámica, sin que se manifiesten problemas de desvitrificación.

35 Para la coloración de la vitrocerámica en la región visible, el óxido de color V₂O₅ se emplea en intervalos de 0,01 a 0,06% en peso. Junto con el Fe₂O₃ esta combinación de los dos agentes colorantes permite establecer un curso de transmisión, como se desea para las vitrocerámicas, que se utilizan como superficies de cocción. Junto a la transmisión de infrarrojos recogida de aprox. 40 - 80% a 1600 nm y 4 mm de espesor, estos son principalmente una transmisión de la luz (brillo Y) de 0,8 a 2,5% y una transmisión a la longitud de onda de la emisión de diodos rojos de 630 nm, que es de 3 a 9%. La composición indicada se dirige preferentemente a la producción de vitrocerámicas de color oscuro.

40 Como otros componentes opcionales pueden incorporarse MgO, ZnO y P₂O₅ en los cristales mixtos de alto contenido en cuarzo. Los metales alcalinotérreos CaO, SrO, BaO así como B₂O₃ mejoran la capacidad de fusión y la estabilidad a la desvitrificación durante la conformación del vidrio.

45 Con el intervalo de composiciones especificado se unen los requisitos que son impuestos por parte del proceso de producción y de la aplicación. Fundición, refinado y conversión en cerámica de los vidrios de LAS se garantizan técnicamente, de forma rentable y de manera no contaminante. Los requisitos establecidos por la aplicación de los productos de vitrocerámica, en particular como una superficie de cocción, tales como la resistencia a la temperatura, resistencia química, y la transmisión se controlan ventajosamente.

50 Para una producción rentable el vidrio de LAS cristalizabile debe ser fácil fundición y de be poder ser refinado y debe disponer de una alta resistencia a la desvitrificación. Para la evaluación de estas propiedades es de importancia la curva de la viscosidad de la masa líquida de vidrio. La viscosidad con un valor de 10⁴ dPas debe alcanzarse a una temperatura de a lo sumo 1320 y preferiblemente a lo sumo 1310 °C. El valor de la viscosidad de 10² dPas ha de alcanzarse a una temperatura de a lo sumo 1750 °C. Con el fin de disminuir la viscosidad de la masa líquida de vidrio, se ha encontrado que es necesario reducir el contenido en SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, mientras que los contenidos en álcalis Na₂O y K₂O, compuestos alcalinotérreos CaO, SrO y BaO son elegidos a valores más altos. La reducción del contenido en ZrO₂ a como máximo 1,6% en peso también es ventajosa para reducir la formación de la capa superficial con vestigios de mezcla de la materia prima de Zr lentamente soluble.

60 Para la mejora de la resistencia a la desvitrificación, es ventajoso disminuir los contenidos de Li₂O, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ y SnO₂, ya que estos componentes pueden formar las fases cristalinas críticas para la desvitrificación. Para darse cuenta de las ventajas mencionadas, se habilita, según un procedimiento preferido, una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS que conduzca a una vitrocerámica de color con cristales mixtos con alto contenido en cuarzo como fase cristalina predominante, con una una composición en % en peso sobre una base de óxido, que consiste esencialmente en:

ES 2 440 568 T3

Li ₂ O	3,2 - 4,0
Na ₂ O	0,2 - 1
K ₂ O	0,1 - 1
Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,4 - 1,2
MgO	0,1 - 1,2
CaO	0,2 - 1
SrO	0 - 1
BaO	0 - 3
Σ CaO + SrO + BaO	0,2 - 4
ZnO	0 - 1,8
B ₂ O ₃	0 - 1
Al ₂ O ₃	19 - 22
SiO ₂	62 - 67
TiO ₂	2,8 - 4
ZrO ₂	0,5 - 1,6
P ₂ O ₅	0 - 1,5
SnO ₂	0,1 - 0,5
Σ TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	4,2 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,05
Fe ₂ O ₃	0,08 - 0,15

El contenido de hierro Fe₂O₃ se ajusta a 0,08 hasta 0,15% en peso, con el fin de optimizar la curva de transmisión de la vitrocerámica en el infrarrojo y en el visible.

5 De acuerdo con un procedimiento preferido, se proporciona una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS, en el que el contenido del agente de refinado óxido de estaño está ajustado a valores de < 0,35, preferiblemente < 0,3% en peso. La reducción del SnO₂ es ventajosa con el fin de mejorar la resistencia a la desvitrificación durante la conformación. Además de ello, se reduce la tendencia a la corrosión de los accesorios de metal noble en la bandeja de fusión. El óxido de estaño reacciona especialmente con accesorios con contenido en Pt tales como, p. ej., agitadores, electrodos o la boquilla de estirado y pueden reducir su vida útil.

15 Preferiblemente, la mezcla de vidrio para el vidrio de LAS tiene un contenido en V₂O₅ de menos de 0,04 y preferiblemente menos de 0,03% en peso. Puesto que el óxido de vanadio es una materia prima cara, es económicamente ventajoso minimizar el contenido de V₂O₅. Además, el óxido de vanadio se clasifica como una sustancia peligrosa y, por lo tanto, no es inocua desde puntos de vista medioambientales. Con las composiciones de acuerdo con la invención es posible a estos bajos contenidos en V₂O₅ ajustar, en el intervalo de la luz visible a partir de 450 nm una transmisión de > 0,2%, lo cual es ventajoso para mostrar la capacidad de visualización de una superficie de cocción con diodos luminosos de color azul, verde, amarillo, naranja o blanco. La capacidad de visualización habitual con los diodos de luminosos rojos se garantiza sin cambios.

20 Preferiblemente, un vidrio de partida de LAS fundido y refinado según el procedimiento de acuerdo con la invención, tras modificación en la vitrocerámica con cristales mixtos con alto contenido en cuarzo, encuentra aplicación, como fase cristalina predominante, como una superficie de cocción. Procedimientos de conformación adecuados para la geometría de placa requerida son rodillos y elementos de flotación.

25 Habitualmente, las placas de vitrocerámica para superficies de cocción se emplean en espesores de 2,5 a 6 mm.

30 Debido al transcurso de transmisión favorable que va acompañado de la composición de acuerdo con la invención, la superficie de cocción dispone de una capacidad de visualización de color mejorada para diodos luminosos de color azul, verde, amarillo, naranja y blanco. Hay todo tipo de visualizaciones tanto puntuales como de superficie. En virtud del transcurso espectral uniforme de la transmisión en el intervalo visible, se pueden visualizar por primera vez pantallas de color.

35 Debido a la conformación en rodillo, la cara inferior de la superficie de cocción puede estar provista de botones convencionales o puede estar realizada de forma lisa. Pueden laminarse zonas con un espesor más pequeño para las visualizaciones en pantalla.

Como calentamiento para la superficie de cocción se pueden emplear cuerpos calefactores por radiación, cuerpos calefactores halogenados, caldeo por inducción o gas.

5 La superficie de cocción se puede conformar en este caso no sólo como una placa plana, sino también en tres dimensiones. Se pueden utilizar placas descanteadas, en ángulo o curvadas. Las superficies de cocción están técnicamente exentas de óxido arsénico y/o de antimonio. El refinado de combinación con óxido de estaño y óxido de hierro a temperaturas de al menos 1600 °C, así como el uso de un relleno de materia prima ajustado de acuerdo con la invención para la mezcla de vidrio conduce a buenas calidades de burbujas de < 3 y preferiblemente < 1 burbuja/kg en la superficie de cocción.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos.

10 La Tabla 1 muestra la composición del vidrio de partida de acuerdo con la invención para una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio en % en peso sobre una base de óxido, así como los diversos compuestos que se utilizan como materias primas de mezcla para los componentes. En el cálculo del relleno de las materias primas hay que tener en cuenta que algunas materias primas, dependiendo de la calidad, contienen también ciertas cantidades de impurezas.

15 Así, p. ej., la espodumena, en función de la calidad del producto, contiene diversos contenidos de Li_2O , y también determinadas cantidades de feldespato de potasio, sodio y calcio y Fe_2O_3 . Esto debe tenerse en cuenta en el cálculo del conjunto de la mezcla para obtener la composición deseada del vidrio de LAS.

El vidrio N ° 2 es un vidrio comparativo que se refina con óxido arsénico en lugar de óxido de estaño y, por lo demás, tiene la misma composición. El As_2O_3 empleado como materia prima de la mezcla se hace reaccionar durante la fundición con oxígeno procedente de la atmósfera de la bandeja o de la descomposición de nitrato para dar As_2O_5 .

Tabla 1: Composición (en % en peso) del vidrio de LAS N° 1 de acuerdo con la invención y del vidrio comparativo N° 2, así como compuestos de materias primas empleados

	Vidrio N° 1	Vidrio N° 2	Compuestos de materias primas
Li ₂ O	3,84	3,81	En función del Ejemplo: espodumena, petalita, carbonato de litio
Na ₂ O	0,59	0,59	Feldespató sódico, nitrato de sodio
K ₂ O	0,28	0,28	Feldespató potásico, nitrato de potasio
MgO	0,31	0,31	Magnesita, Dolomita
CaO	0,42	0,42	Dolomita, feldespató de calcio
BaO	2,29	2,27	Carbonato de bario
ZnO	1,50	1,49	Óxido de zinc
Al ₂ O ₃	20,60	20,44	Trihidróxido de aluminio, así como, en función del Ejemplo: espodumena, petalita
SiO ₂	65,33	64,84	Arena de cuarzo, así como, en función del Ejemplo: espodumena, petalita
TiO ₂	3,12	3,10	Dióxido de titanio
ZrO ₂	1,36	1,35	Silicato de zirconio
SnO ₂	0,24	-	Óxido de estaño
V ₂ O ₅	0,024	0,024	Óxido de vanadio
Fe ₂ O ₃	0,095	0,094	Óxido de hierro
As ₂ O ₃	-	0,99	Óxido arsénico
Suma	100,00	100,00	
Propiedades			
Tg [°C]	670		
V _A [°C]	1305		
T($\eta=10^2$ dPas) [°C]	1734		
Densidad (g/cm ³)	2,479		
Dilatación térm. $\alpha_{20/300} \cdot [10^{-6}/K]$	4,3		
OEG [°C]	1235		
Transmisión IR 1600 nm [%]	76,3		

5 En la Tabla 1 se recogen también algunas propiedades medidas en el vidrio tales como densidad, temperatura de transformación T_g, temperatura de procesamiento V_A, la temperatura para la viscosidad de 10² dPas, la dilatación térmica entre 20 y 300 °C y la temperatura de desvitrificación superior OEG. La transmisión por infrarrojos a 1600 nm se determinó para un espesor de 4 mm.

10 En los ensayos de laboratorio para la variación de los rellenos de materias primas para la mezcla de vidrio del vidrio de LAS se dispusieron en el crisol de platino aprox. 2 kg de una mezcla de vidrio bien premezclada. El crisol tenía una altura de aprox. 250 mm y un diámetro de aproximadamente 70 mm. Los crisoles se colocaron en un horno con una temperatura homogénea, y la mezcla de vidrio se fundió. Los experimentos para evaluar el comportamiento de fundición se llevaron a cabo a 1600 °C, 1 h (Tabla 2).

15

20

Tabla 2: Ensayos de fundición de mezclas de materias primas (1600 °C, 1 hora), materias primas de la mezcla principal (referido a 1 kg de mezcla), gases liberados (en milimol) y evaluación de la calidad del vidrio

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6
Materias primas de la mezcla principal						
Petalita	577 g	473 g	760 g	532 g		
Espodumena Q1	14 g	102 g	86 g	60 g	80 g	80 g
Espodumena Q2	145 g	302 g	38 g	27 g	264 g	262 g
Carbonato de litio	0 g	0 g	0 g	300 g	544 g	540 g
Trihidróxido de aluminio	57,7%	47,3%	76%	76%	0%	0%
Arena de cuarzo	14,5%	30,2%	3,8%	3,8%	54,4%	54,0%
Pedazos de vidrio						
Proporción de compuesto $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$						
Proporción de arena de cuarzo						
Liberación de gas (1 kg de mezcla [mmol]):						
Carbonato de litio	-	-	-	-	1080 CO_2	1080 CO_2
Nitrato de sodio	114 NO_x	146 NO_x	97 NO_x	68 NO_x	142 NO_x	142 NO_x
Nitrato de potasio	41 NO_x	50 NO_x	-	-	49 NO_x	49 NO_x
Carbonato de bario	137 CO_2	140 CO_2	142 CO_2	100 CO_2	125 CO_2	125 CO_2
Dolomita	118 CO_2	129 CO_2	127 CO_2	89 CO_2	122 CO_2	122 CO_2
Óxido de estaño	7 O_2	8 O_2	7 O_2	5 O_2	7 O_2	-
Óxido de hierro	3 O_2	3 O_2	3 O_2	2 O_2	3 O_2	3 O_2
Óxido arsénico	-	-	-	-	-	42 O_2
Relación en moles: $\text{O}_2/\text{CO}_2 + \text{NO}_x$	0,024	0,024	0,027	0,027	0,007	0,030
Calidad del vidrio:						
Evaluación visual de la superficie de fusión	4	3-4	2	1	5	0
Porción de superficie de vestigios de mezcla						
Borde / centro del núcleo del taladro [% su.]	50 / 20	30 / 35	20 / 5	10 / 2	60 / 50	5 / 5
Proporción de cristobalita para capa superficial de 2 mm de grosor [% vol]	3,6	8,0	4,7	0,5	22	< 0,1

Después del tiempo especificado, el crisol de platino fue retirado con la mezcla fundida y se enfrió, sin tensión, en un horno de recocido, comenzando a 680 °C, el vidrio contenido en el crisol con una tasa de enfriamiento de 20 K/min hasta la temperatura ambiente. El vidrio enfriado con la superficie de la masa fundida fue perforado con una broca de diamante desde el crisol y los núcleos de taladro obtenidos se evaluaron en cuanto a la calidad. El diámetro de los núcleos de taladro fue de 55 mm. Puesto que los experimentos se llevaron a cabo de una manera uniforme, permiten una comparación relativa del comportamiento de fundición de las distintas materias primas, especialmente en relación con la formación de la capa de superficie con vestigios de la mezcla. El comportamiento de fundición de los diversos rellenos de materias primas se examinó durante 1 hora en las condiciones del ensayo de 1600 °C.

Los Ejemplos 1 a 4 de la Tabla 2 son ejemplos de acuerdo con la invención con compuestos de Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 variados como materias primas dominantes de la mezcla. Los Ejemplos 2 y 3 son materias primas de espodumena usuales en el comercio de diferentes calidades, es decir, diferentes contenidos en Li_2O . Además de ello, el Ejemplo 4 contiene 30% en peso de pedazos de vidrio de la misma composición que el vidrio resultante. El Ejemplo 5 es un ejemplo comparativo con carbonato de litio y refinado de combinación de óxido de estaño y óxido de hierro, lo que conduce a un vidrio de la misma composición. Los Ejemplos 1 a 5 conducen a un vidrio de la misma composición que corresponde al vidrio N° 1 de la Tabla 1. El Ejemplo Comparativo 6 corresponde al vidrio N° 2 de la Tabla 1 y se refina con óxido arsénico en lugar del refinado de combinación. La Tabla 2 muestra las proporciones de los compuestos de Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 y de la arena de cuarzo para 1 kg de relleno de materia prima para la mezcla de vidrio. Pedazos de vidrio añadidos no se consideran para el cálculo, pero tienen una mejora adicional del comportamiento de fundición y de la calidad de la burbuja. Estos porciones principales de la mezcla se componen de calidades de materias primas usuales en el comercio. Además, los gases extraños insolubles, liberados de las materias primas utilizadas conforme a la Tabla 1 y el gas O_2 de refinado máximo liberado y su relación determinada. El gas liberado en la descomposición de nitrato se calcula como gas extraño NO_x , no se tiene en cuenta una posible separación de O_2 , ya que esta reacción tiene lugar a temperaturas que son demasiado bajas para un efecto de refinado.

La formación de las capas superficiales con vestigios de mezcla se evaluó primero visualmente. En comparación con el vidrio relativamente oscuro, las vestigios de mezcla blancos en la superficie son claramente reconocibles. En la evaluación visual se evaluó con 5 una intensa formación, una formación media con 3 y sin vestigios de mezcla visibles se adjudicó un 0. Adicionalmente, la superficie fue fotografiada y con un procesamiento de la imagen asistido por ordenador, se cuantificó la proporción de superficie de los vestigios de la mezcla blancos no disueltos. Burbujas en la superficie se separaron por filtración para el cálculo. Dado que los vestigios de mezcla, dependiendo de las materias primas, se acumulan la mayoría de las veces en el borde del crisol de platino y, con ello, también en el borde del núcleo del taladro, se determinaron los valores para el borde y el centro del núcleo del taladro.

Los núcleos del taladro obtenidos se redujeron a la mitad para la evaluación en dirección longitudinal. Se creó un esmerilado transversal y se pulió un disco de aprox. 4 mm de grosor. La formación de vestigios de mezcla va acompañada de la evaluación visual.

Las figuras 1 a 3 muestran copias en blanco y negro de fotos, en cada caso en vista en planta sobre la superficie de fusión desde el borde y el centro de los núcleos de taladro. La Figura 1 corresponde al Ejemplo 3 con espodumena y refinado de combinación a base de óxido de hierro y óxido de estaño. La figura 2 es el Ejemplo Comparativo 5 con carbonato de litio y refinado de combinación. La Figura 3 es el Ejemplo Comparativo 6 con carbonato de litio y refinado de arsénico de manera correspondiente al vidrio comparativo 2 de la Tabla 1. Se muestra la escala de 1500 μm .

A partir del núcleo del taladro se cortó un sector circular de aprox. 30 ° y la superficie de la masa líquida de vidrio se cortó a un espesor de 2 mm. Esto corresponde a la profundidad a la que todavía se encontraron vestigios de mezcla. El material obtenido se pulverizó y se analizó por difracción de rayos X de las fases cristalinas y sus proporciones se analizan en % vol. Como única fase cristalina se encuentra la cristobalita formada a partir de la arena de cuarzo.

En el examen al microscópico óptico se encuentra a menudo una burbuja de gas adherida a las partículas de la mezcla.

A partir de los resultados se puede reconocer la fuerte dependencia de la calidad del vidrio de la proporción de arena de cuarzo en el relleno de materia prima para la mezcla de vidrio.

La buena calidad, es decir, la homogeneidad y la poca o ninguna capa superficial del Ejemplo Comparativo 6 con el refinado de arsénico se atribuye al efecto homogeneizante de las burbujas de refinado de O_2 liberadas. Dado que el óxido arsénico libera el oxígeno del refinado ya a temperaturas comparativamente bajas y, además, en cantidades mayores, se alcanza aquí una especie de efecto de microagitador y se consigue, por lo tanto, una buena homogeneización y una buena fundición sin una capa superficial. La calidad superior de los Ejemplos de acuerdo con la invención en comparación con el Ejemplo Comparativo 5 con carbonato de litio demuestra que en el caso de refinado de combinación con óxido de estaño y óxido de hierro la materia prima de la mezcla utilizada para el compuesto Li_2O -

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tiene una fuerte influencia.

5 En un ejemplo adicional N° 7 se fundió a gran escala técnica una composición conforme al vidrio 1 de la Tabla 1 y con un relleno de materia prima para la mezcla de vidrio de manera correspondiente al Ejemplo 4 de la Tabla 2. La bandeja de fusión está equipada con un pretil. El calentamiento tiene lugar a través de quemadores de gas y a través de una calefacción eléctrica adicional con electrodos sumergidos en la masa líquida de vidrio. Mediante este calentamiento, durante el refinado se ajusta una temperatura de transición vítrea de 1660 °C en la zona del punto de origen. Se renunció a un refinado de alta temperatura a temperaturas > 1700 °C. La calidad de la burbuja del vidrio de LAS obtenido ascendió a menos de 0,5 burbujas / kg de vidrio. Durante la conformación se creó una banda de vidrio con botones de 4 mm de espesor y se enfrió con el fin de evitar tensiones en un horno de recocido. A partir de esta banda de vidrio se cortaron superficies de cocción de un tamaño de 500 x 500 x 4 mm y convirtieron en cerámica en un horno de rodillos industriales. Durante la conversión en cerámica las placas se nuclearon durante 25 min en un intervalo de temperaturas de 700 hasta 800 °C, y se cristalizaron a una temperatura máxima de 910 °C durante 10 min. Las vitrocerámicas obtenidas disponen de los valores de transmisión deseados a 4 mm de espesor de más de 0,2% en la zona de la luz visible a partir de 450 nm. A 470 nm se mide un valor de transmisión de 0,4%. La dilatación térmica entre 20 y 700 °C asciende a $0,2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$. Los requisitos establecidos por la aplicación como superficie de cocción, tales como, p. ej., resistencia a la temperatura, resistencia química y la transmisión se controlan de manera ventajosa.

10

15

REIVINDICACIONES

- 1.- procedimiento para la fundición y el refinado no contaminante de una masa líquida de vidrio para un vidrio de partida de una vitrocerámica de silicato de litio y aluminio (LAS), caracterizado por las etapas:
- 5 - habilitar una mezcla de vidrio, sobre la base de un sistema de vidrio de silicato de litio y aluminio (LAS) con la adición de 0,1 - < 0,6% en peso de óxido de estaño como agente de refinado principal y de 0,05 - 0,3% en peso de óxido de hierro para un refinado de combinación, renunciando a óxido de arsénico y/o antimonio como agente de refinado,
- 10 - disponer el relleno de materias primas para la mezcla de vidrio en el sentido de que la proporción de la materia prima arena de cuarzo, utilizada habitualmente para la introducción del componente de vidrio SiO₂, es menor que 40% en peso, preferiblemente menor que 15% en peso, y de manera particularmente preferida, menor que 5% en peso, y
- refinado de la masa líquida de vidrio a temperaturas de al menos 1600 °C y preferiblemente al menos 1650 °C.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplea un compuesto de Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ como materia prima de la mezcla principal que supone al menos 45% en peso y preferiblemente al menos 70% en peso del relleno de la materia prima.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que como materia prima de la mezcla principal se emplea petalita y/o espodumena.
- 20 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se habilita una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS en el que la relación de la cantidad máxima liberada durante el refinado del gas de refinado O₂ (en moles) a la cantidad de los gases extraños insolubles (en moles) que se liberan en la descomposición de la mezcla cumple la condición:
- 25 O₂ [mol] / gases extraños [mol] > 0,02.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que a la mezcla de vidrio se agrega adicionalmente 20 a 60% en peso en forma de pedazos de vidrio.
- 30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la absorción infrarroja de la masa líquida de vidrio se ajusta a valores que a la temperatura ambiente y a un grosor de 4 mm corresponden a una transmisión IR a 1600 nm de 40 – 80%.
- 35 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el refinado se lleva a cabo a una temperatura de la masa líquida de vidrio menor que 1700 °C, renunciando a grupos de refinado a alta temperatura especiales adicionales.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el refinado se lleva a cabo a una temperatura de la masa líquida de vidrio mayor que 1700 °C, preferiblemente mayor que 1750 °C.
- 40 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el rendimiento del grupo de fundición o bien el tiempo de permanencia medio del vidrio se elige de manera que se alcanza un número de burbujas menor que 3 burbujas/kg de vidrio, preferiblemente menor que 1 burbuja/kg de vidrio.
- 45 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se habilita una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS, que conduce a una vitrocerámica de color con cristales mixtos con alto contenido en cuarzo como fase cristalina predominante, con una composición en % en peso sobre una base de óxido, que consiste esencialmente en:
- | | |
|----------------------------------------|-----------|
| Li ₂ O | 3,0 - 4,2 |
| Σ Na ₂ O + K ₂ O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 1,5 |
| Σ CaO + SrO + BaO | 0 - 4 |
| ZnO | 0 - 2 |
| B ₂ O ₃ | 0 - 2 |
| Al ₂ O ₃ | 19 - 23 |
| SiO ₂ | 60 - 69 |
| TiO ₂ | 2,5 - 4 |
| ZrO ₂ | 0,5 - 2 |

ES 2 440 568 T3

P ₂ O ₅	0 - 3
SnO ₂	0,1 - < 0,6
Σ TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	3,8 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,06
Fe ₂ O ₃	0,05 - 0,3.

- 5 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que se habilita una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS, que conduce a una vitrocerámica de color con cristales mixtos con alto contenido en cuarzo como fase cristalina predominante, con una composición en % en peso sobre una base de óxido, que consiste esencialmente en:

Li ₂ O	3,2 - 4,0
Na ₂ O	0,2 - 1
K ₂ O	0,1 - 1
Σ Na ₂ O + K ₂ O	0,4 - 1,2
MgO	0,1 - 1,2
CaO	0,2 - 1
SrO	0 - 1
BaO	0 - 3
Σ CaO + SrO + BaO	0,2 - 4
ZnO	0 - 1,8
B ₂ O ₃	0 - 1
Al ₂ O ₃	19 - 22
SiO ₂	62 - 67
TiO ₂	2,8 - 4
ZrO ₂	0,5 - 1,6
P ₂ O ₅	0 - 1,5
SnO ₂	0,1 - 0,5
Σ TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	4,2 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,05
Fe ₂ O ₃	0,08 - 0,15 .

- 10 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que se habilita una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS con un contenido en agente de refinado de óxido de estaño < 0,35% en peso, preferiblemente < 0,3% en peso.

- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que se habilita una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS con un contenido en V₂O₅ menor que 0,04% en peso, preferiblemente menor que 0,03% en peso.

- 15 14.- Uso de una vitrocerámica, producida según al menos una de las reivindicaciones de procedimiento 1 a 13 precedentes, en donde se habilita una mezcla de vidrio para un sistema de vidrio de LAS que conduce a una vitrocerámica de color con cristales mixtos de alto contenido en cuarzo como fase cristalina predominante.

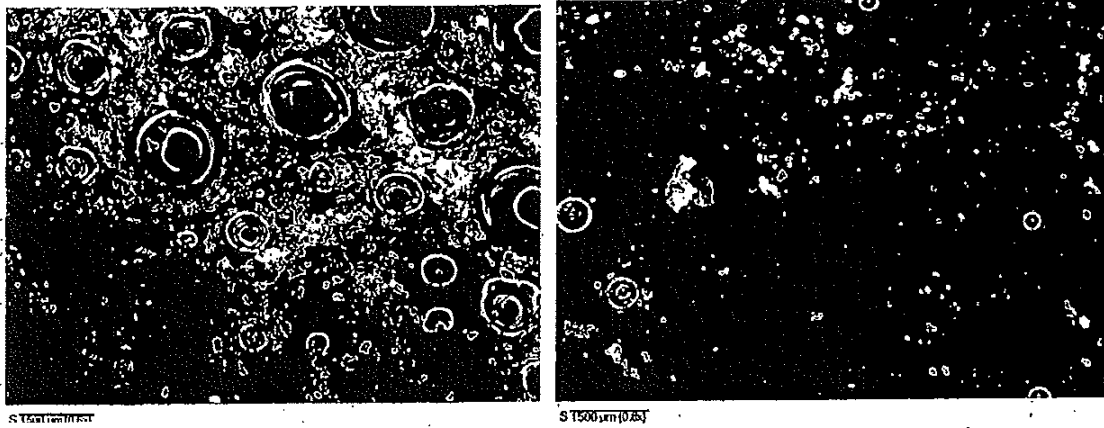


Figura 1: Superficie de fusión del Ejemplo 3 en vista en planta, Figura 1 izquierda, borde, Figura 1 derecha, centro del núcleo del taladro

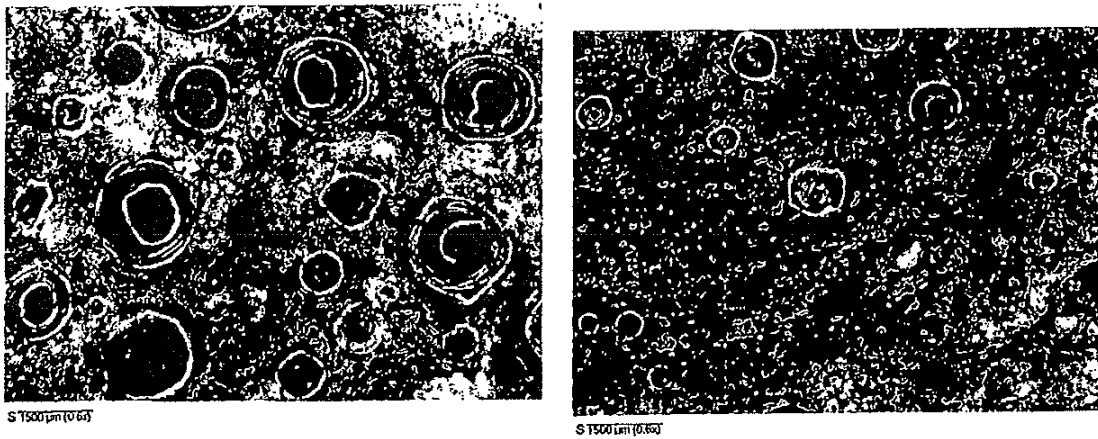
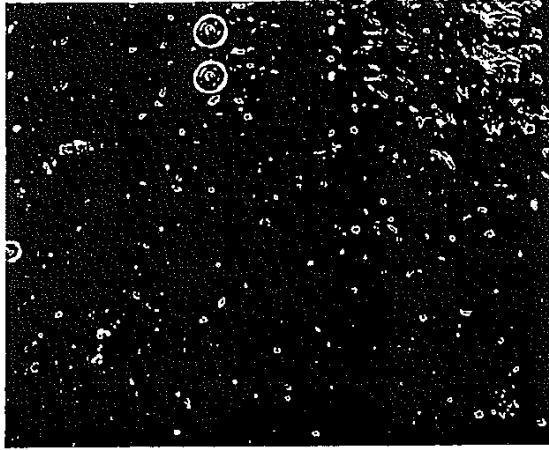
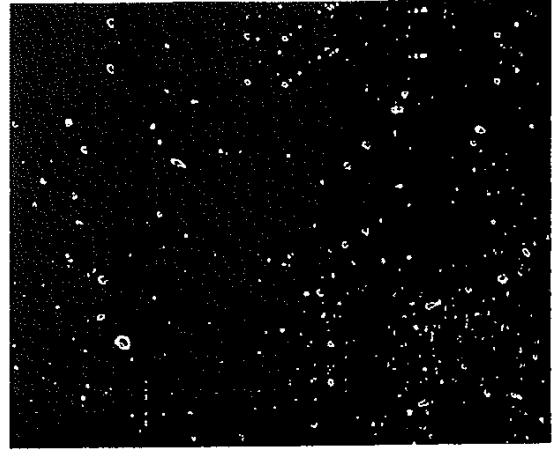


Figura 2: Superficie de fusión del Ejemplo Comparativo 5 en vista en planta, Figura 2 izquierda, borde, Figura 2 derecha, centro del núcleo del taladro



S 1500µm(0.65)



S 1500µm(0.65)

Figura 3: Superficie de fusión del Ejemplo Comparativo 6 en vista en planta, Figura 3 izquierda, borde, Figura 3 derecha, centro del núcleo del taladro