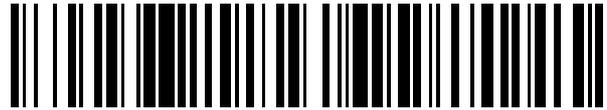


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 740**

21 Número de solicitud: 201331651

51 Int. Cl.:

**C03C 10/10** (2006.01)

**C04B 41/86** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**13.11.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**26.02.2014**

71 Solicitantes:

**ESMALGLASS, SAU (100.0%)**  
**Ctra. CV-20 km 2.3 - Aptdo. 194**  
**28010 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**APARISI VENTURA, Juan Francisco;**  
**RAMOS CLEMEN, Antonio José;**  
**GRANEL CABEDO, Fidel y**  
**SANZ PESUDO, Manuel**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

54 Título: **Material vitrocerámico traslúcido estructura albíta**

57 Resumen:

Material vitrocerámico traslúcido estructura albíta.  
La presente invención se refiere a un material vitrocerámico traslúcido que comprende albíta como fase cristalina principal y no contiene plomo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ni haluros, al procedimiento de obtención de dicho material y al uso del material vitrocerámico para el recubrimiento de materiales, en superficies de cocción y utensilios de cocina y en elementos estructurales.

ES 2 444 740 A1

## DESCRIPCIÓN

Material vitrocerámico traslúcido estructura albita.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se encuadra en general en el campo de los materiales cristalinos y en concreto se refiere a materiales vitrocerámicos que comprenden albita como fase cristalina predominante siendo traslúcido en el espectro visible.

**Estado de la técnica**

10 Los materiales vitrocerámicos son materiales microcristalinos obtenidos a partir de un vidrio después de un tratamiento térmico. Las propiedades de dicho material vienen determinadas por las fases microcristalinas principales y sus microestructuras finales.

15 En general, los vitrocerámicos traslúcidos obtenidos hasta el momento presentan una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, (W. Hoeland y G. Beall, en "Glass-ceramic technology", Am. Ceram. Soc., Westerville (2002), páginas 88-96). Estos materiales se obtienen generalmente mediante tratamiento térmico de un vidrio precursor (más convencionalmente una mezcla de los constituyentes de dicho vidrio: una carga mineral, una precursora de dicho vidrio) cuya composición es del tipo  $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LAS). El tratamiento térmico incluye una etapa de nucleación seguida de una etapa de crecimiento de cristal.

Existen numerosas patentes referidas a los materiales vitrocerámicos traslúcidos con estructura cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, como las patentes americanas US5.017.519, US6.750.167, JP 0696460.

20 Hasta el momento los pocos vitrocerámicos traslúcidos que se han desarrollado tienen una estructura cuarzo, estos materiales presentan una opacidad bastante considerable, debido a su composición presentan los cantos redondeados/fundidos y no son muy estables. Existe pues la necesidad de proporcionar un vitrocerámico que presente una mayor traslucidez que sean estables con la temperatura, capaces de presentar cantos rectos y que tengan un coeficiente de dilatación de acuerdo al uso al que vaya destinado dicho materia..

**Descripción de la invención**

25 Así pues en un primer aspecto, la presente invención se refiere material vitrocerámico traslúcido (de aquí en adelante, material vitrocerámico de la presente invención) que comprende albita como fase cristalina principal y no contiene plomo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ni haluros.

En un aspecto más en particular el material vitrocerámico de la presente invención comprende una composición en porcentajes en peso de la composición total referidos a los óxidos, de:

- 30
- $\text{SiO}_2$ : 52 – 58 % en peso,
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 20 – 28 % en peso,
  - $\text{CaO}$ : 8 – 11 % en peso,
  - $\text{SrO}$ : 8 – 11 % en peso,
  - $\text{K}_2\text{O}$ : 1 – 3 % en peso,

35

  - $\text{Na}_2\text{O}$ : 1 – 3 % en peso,
  - $\text{BaO}$ : 0 – 1 % en peso,
  - $\text{Li}_2\text{O}$ : 0 – 1 % en peso,
  - $\text{MgO}$ : 0 – 1 % en peso,
  - $\text{ZnO}$ : 0 – 1 % en peso,

40

  - $\text{B}_2\text{O}_3$ : 0 – 0,5 % en peso,
  - $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0 – 0,5 % en peso

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención del material vitrocerámico (de aquí en adelante, procedimiento de la presente invención) de la presente invención que comprende los siguientes pasos:

- 45
- a) Enfriamiento del vidrio fundido obtenido en el paso a) con agua mediante quenching
  - b) molturación del material obtenido en el paso b) hasta conseguir una granulometría inferior a 63 micras.

En una realización preferente, el material vitrocerámico se procesa en un molino para su rotura y obtención de material en forma granular con una granulometría específica mediante el tamizado del mismo.

En otra realización preferente, el material obtenido es un esmalte cerámico. Para ello, el material se moltura junto con aditivos específicos y agua en un molino de bolas hasta un rechazo determinado para obtener un esmalte cerámico.

5

En otra realización preferente, el material vitrocerámico, en una primera etapa, se moltura en un molino de bolas con aditivos específicos y agua hasta un rechazo determinado hasta conseguir una suspensión líquida. Tras la molturación se realiza un proceso de secado de la suspensión hasta obtener un material en forma de polvo con un rechazo determinado.

10

En otra realización preferente, el material vitrocerámico, en una primera etapa, se moltura en un molino de bolas con aditivos y ligantes específicos y agua hasta un rechazo determinado hasta conseguir una suspensión líquida. En una segunda etapa, se procesa el material de dos formas distintas:

Atomización de la suspensión líquida hasta obtener un material esférico con una granulometría específica.

Granulación de la suspensión líquida hasta la obtención de un material esférico de gran dureza con una granulometría específica.

15

c) obtención del acabado traslúcido mediante tratamiento térmico del producto obtenido en el paso b)

Más en particular, la fusión del material vítreo precursor del paso a) se realiza a una temperatura comprendida entre 1400-1500°C.

Más en particular, el paso c) se lleva a cabo como máximo durante 120 minutos a una temperatura comprendida entre 1180-1220 °C.

20

En otro aspecto la presente invención se refiere al uso del material vitrocerámico de la presente invención para el recubrimiento de materiales.

En otro aspecto la presente invención se refiere al uso del material vitrocerámico de la presente invención en superficies de cocción y utensilios de cocina.

25

En otro aspecto la presente invención se refiere al uso del material vitrocerámico de la presente invención en elementos estructurales.

### Figuras

La figura 1 muestra el difractograma obtenido de la muestra 1.

La figura 2 muestra la sección transversal de la muestra 1 al microscopio electrónico de barrido.

La figura 3 muestra el análisis EDX global de la muestra 1

30

La figura 4 muestra la sección transversal de la muestra 1 al microscopio electrónico de barrido con una resolución de 50 micras (a), con una resolución de 10 micras (b) y el análisis EDX de sus principales constituyentes (c, d y e).

La figura 5 muestra la sección transversal de la muestra 2 al microscopio electrónico de barrido.

La figura 6 muestra la sección transversal de la muestra 2 al microscopio electrónico de barrido con una resolución de 50 micras.

35

La figura 7 muestra la sección transversal de la muestra 3 al microscopio electrónico de barrido

La figura 8 muestra la sección transversal de la muestra 3 al microscopio electrónico de barrido con una resolución de 200 micras

La figura 9 muestra la sección transversal de la muestra 3 al microscopio electrónico de barrido con una resolución de 10 micras

40

La figura 10 muestra el análisis EDX global de la muestra 3.

La figura 11 muestra la sección transversal de la muestra 3 al microscopio electrónico de barrido con una resolución de 50 micras (e) y análisis EDC de sus principales constituyentes (a, b, c y d).

La figura 12 muestra la sección transversal de la muestra 4 al MEB con una resolución de 500 micras

La figura 13 muestra la sección transversal de la muestra 4 al MEB con una resolución de 200 micras

La figura 14 muestra el análisis EDX global de la muestra 4.

La figura 15 muestra la sección transversal de la muestra 4, con una resolución de 50 micras (e), con una resolución de 10 micras (f) y el análisis EDX de sus principales constituyentes (a, b, c y d).

5 La figura 16 muestra el esmalte cerámico preparado con el material vitrocerámico de la presente invención.

La figura 17 muestra el material granular obtenido con el material vitrocerámico de la presente invención.

### **Descripción detallada de la invención**

#### *Ejemplo 1: Procedimiento de preparación del material vitrocerámico*

10 Se prepararon cuatro muestras mediante el siguiente procedimiento: En primer lugar, preparó la mezcla de la composición precursora que contenía:

- 54,8 % en peso de SiO<sub>2</sub>,
- 25 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- 8,5 % en peso de CaO,
- 8,5 % en peso de SrO,
- 15 - 1,1 % en peso de K<sub>2</sub>O,
- 1,1 % en peso de Na<sub>2</sub>O,
- 0,8 % en peso de MgO,
- 0.2 % en peso de ZnO

20 Una vez formada la composición precursora, se procedió a la fusión de la misma, para ello se elevó la temperatura hasta 1400-1500°C y a continuación se sometió a un enfriamiento con agua mediante quenching. Una vez enfriado el material, se procedió a la molturación del material vitrocerámico en molino de bolas hasta obtener un material en forma granular con una granulometría inferior a 63 micras. A continuación se procedió a una etapa de humectación del material con un contenido de agua del 5,5% y homogeneización del mismo para evitar la presencia de grumos de mayor granulometría. Después se procedió al prensado de probetas cilíndricas a una presión de 350kg/cm<sup>2</sup> y secado de las  
25 mismas durante 1 hora en estufa a 110°C. Finalmente se sometió a una cocción en mufla eléctrica de laboratorio a diferentes temperaturas: 1.180, 1.200 y 1.220°C.

Mediante este procedimiento se obtuvieron 4 muestras: muestra 1, 2, 3 y 4.

#### *Ejemplo 2: Caracterización microestructural de las muestras obtenidas en el ejemplo 1*

30 A continuación se procedió a la caracterización microestructural de las muestras de material vitrocerámico obtenidas en el ejemplo 1, que consistió en la cuantificación de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X, así como la observación y análisis de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido.

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance. (figura 1) (SOLO 1 MUESTRA 1). (figura 22 del informe C131220)

35 La siguiente tabla muestra la difracción de rayos X de la muestra 1.

Tubo: Cu

Voltaje: 30 kV

Intensidad: 45 mA

Monocromador: no

Rendija de divergencia: 0,6 mm

# ES 2 444 740 A1

Constante de tiempo: 1,2 s

Tamaño de paso: 0,015°

Desde  $2\theta=5^\circ$  hasta  $2\theta=90^\circ$

$2\theta(^\circ)$	$d(\text{Å})$	Intensidad relativa (%)	Estructura posible
13,81	6,412	3,39	Albita
19,17	4,628	0,5	Albita
21,98	4,043	17,6	Albita
23,95	3,715	20,1	Dioxido de silicio
26,07	3,416	13,6	Dioxido de silicio; albita
27,68	3,222	38	Albita
27,9	3,197	100	Albita

Tabla 1: difracción RY muestra 1 a 1220°C

La cuantificación de fases cristalinas se realizó mediante una curva de calibrado con materiales de referencia y se determinó el porcentaje de las fases cristalinas por comparación de área de los picos mayoritarios.

En la muestra 1 se identificaron dos fases:

- 5       – Ab: albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ):  $18 \pm 5\%$
- $\text{SiO}_2$ : Dióxido de silicio:  $4 \pm 2\%$

La muestra 1 presentó un porcentaje de fase vítrea/amorfo del  $78 \pm 8\%$ .

Todas las muestras fueron sometidas a un análisis mediante microscopía electrónica de barrido. Las micrografías y análisis EDX efectuados se muestran en las figuras 2-6.

- 10       La figura 2 muestra una fotografía de la sección transversal de la muestra 1, en la cual se puede ver la presencia de porosidad cerrada, así como unas partículas de tonalidad más oscura cuyo aspecto se asemeja a infundidos, estas zonas parecen corresponder a la fase cristalina de dióxido de silicio determinada mediante difracción de rayos X. La muestra 1 está compuesta principalmente por una fase cristalina embebida en una fase vítrea de análisis muy similar. El análisis de la fase vítrea y de los cristales es muy similar, la principal diferencia radica en el enriquecimiento en aluminio y sodio y el empobrecimiento en potasio de la fase cristalina. Dicha fase podría corresponder a la fase albita identificada mediante difracción de rayos X (figura 1), la cual también contiene calcio que correspondería a la posible sustitución.
- 15

Comparación entre muestras 2, 3 y 4

- 20       Las micrografías y análisis EDX efectuados se muestran en las figuras 1-. Como puede observarse, se trata de muestras muy heterogéneas con presencia de gran cantidad de porosidad interna, cuyo aspecto varía en función de la muestra. Las tres muestras presentaron cristales pero de diferente morfología, principalmente de diferente tamaño.

Las figuras 5 y 6 se muestran las micrografías correspondientes a la muestra 2, en este caso los análisis de las distintas fases fueron similares a los obtenidos para la muestra 1. En la figura 6 se observa claramente las zonas en las que existía una partícula de cuarzo, la cual ha generado una fase vítrea rica en sílice que impide la formación de la fase cristalina.

- 25       En las figuras 7 y 8 se muestran las micrografías correspondiente a la muestra 3. En la figura 7 se observa la presencia de gran cantidad de porosidad y muy irregular, lo cual indica la mayor refractariedad de esta muestra.

- 30       En la figura 8 se puede observar la tortuosidad de los poros así como la presencia de partículas de distinto tipo y de elevado tamaño. En la figura 9 se observa que los cristales son similares a los que presenta la muestra 1. Asimismo en la figura 11 se muestra una zona donde se pueden ver todo el tipo de heterogeneidades presentes. En ella se comprueba la existencia de partículas de alúmina, cuarzo, zonas de fase vítrea sin cristales y cristales más ricos en aluminio, sodio y calcio.

5 En las figuras 12 y 13 se muestran las micrografías correspondientes a la muestra 4, en este caso, la porosidad parece más redondeada que en la muestra 3, esto indica su mayor fundencia. En la figura 14 se muestra el análisis global de la muestra. En la figura 15 se incluye un detalle de la sección transversal de esta muestra donde se puede comprobar mediante el análisis, la presencia de partículas de alúmina, cuarzo, zonas vítreas y zonas con cristales más ricos en aluminio, principalmente. En este caso, la comparación de los análisis de la fase vítrea cristalina no son muy diferentes, la principal diferencia estriba en el menor contenido en aluminio y mayor contenido en potasio de la fase vítrea. Además, la morfología de los cristales parece diferente a la observada en las dos muestras anteriores, se trata de cristales de mayor tamaño y parecen estar en mayor proporción.

*Ejemplo 3: recubrimientos con el material vitrocerámico de la invención*

10 El material vitrocerámico se aplicó como un esmalte cerámico sobre bizcocho de diferentes tecnologías y tras una etapa de cocción, se consiguió un acabado cerámico de alto brillo con alta dureza Mohs. Como muestra la figura 16 el recubrimiento cerámico obtenido tenía un alto brillo y una alta resistencia al rayado.

15 El material vitrocerámico de la invención tras un proceso de cocción y posterior lapado/pulido, dio lugar a un material granular que como muestra la figura 17 tenía una superficie de alto brillo (superior a 91°) con elevada dureza Mohs y alta resistencia al rayado.

El material vitrocerámico de la presente invención se empleó tanto como recubrimiento cerámico como panel vitrocerámico para uso estructural y en concinas.

**REIVINDICACIONES**

1. Material vitrocerámico traslúcido caracterizado por que comprende albita como fase cristalina principal y no contiene plomo,  $TiO_2$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ , ni haluros.
2. Material vitrocerámico según la reivindicación 1, caracterizado por que comprende una composición en porcentajes en peso de la composición total referidos a los óxidos, de:
  - 5       –  $SiO_2$ : 52 – 58
  - $Al_2O_3$  : 20 – 24
  - $CaO$ : 8 – 11
  - $SrO$ : 8 – 11
  - $K_2O$ : 1 – 3
  - 10      –  $Na_2O$ : 1 – 3
  - $BaO$ : 0 – 1
  - $Li_2O$ : 0 – 1
  - $MgO$ : 0 – 1
  - $ZnO$ : 0 – 1
  - 15      –  $B_2O_3$ : 0 – 0,5
  - $P_2O_5$ : 0 – 0,5
3. Procedimiento para la obtención del material vitrocerámico traslúcido según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado por que comprende los siguientes pasos:
  - 20      a) Fusión del material vítreo precursor que comprende una composición en porcentajes en peso de la composición total referidos a los óxidos de  $SiO_2$ : 52 – 58,  $Al_2O_3$  : 20 – 28,  $CaO$ : 8 – 11,  $SrO$ : 8 – 11,  $K_2O$ : 1 – 3,  $Na_2O$ : 1 – 3,  $BaO$ : 0 – 1,  $Li_2O$ : 0 – 1,  $MgO$ : 0 – 1,  $ZnO$ : 0 – 1,  $B_2O_3$ : 0 – 0,5,  $P_2O_5$ : 0 – 0,5;
  - b) Enfriamiento del vidrio fundido obtenido en el paso a) con agua mediante quenching
  - c) molturación del material obtenido en el paso b) hasta conseguir una granulometría inferior a 63 micras.
  - d) obtención del acabado traslúcido mediante tratamiento térmico del producto obtenido en el paso c)
- 25      4. Procedimiento según la reivindicación 3 caracterizado por que la fusión del material vítreo precursor del paso a) se realiza a una temperatura comprendida entre 1400-1500°C.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3-4, caracterizado por que el tratamiento térmico del paso d) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 1180-1220 °C y máximo 120 minutos.
6. Uso del material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 para el recubrimiento de materiales.
- 30      7. Uso del material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en superficies de cocción y utensilios de cocina.
8. Uso del material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en elementos estructurales.

FIG. 1

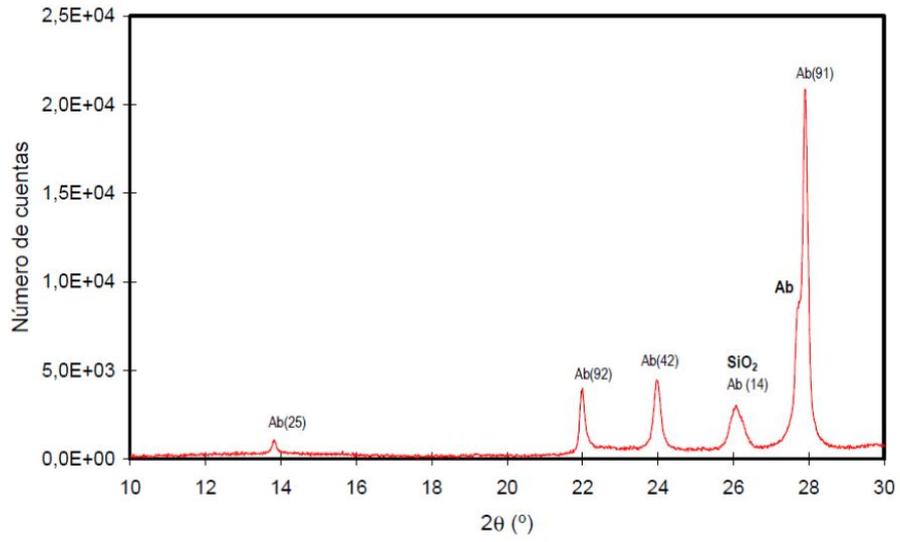


FIG. 2

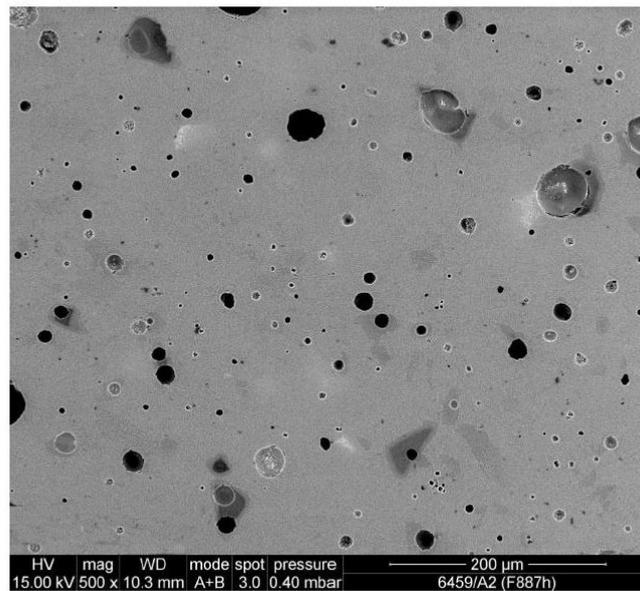


FIG. 3

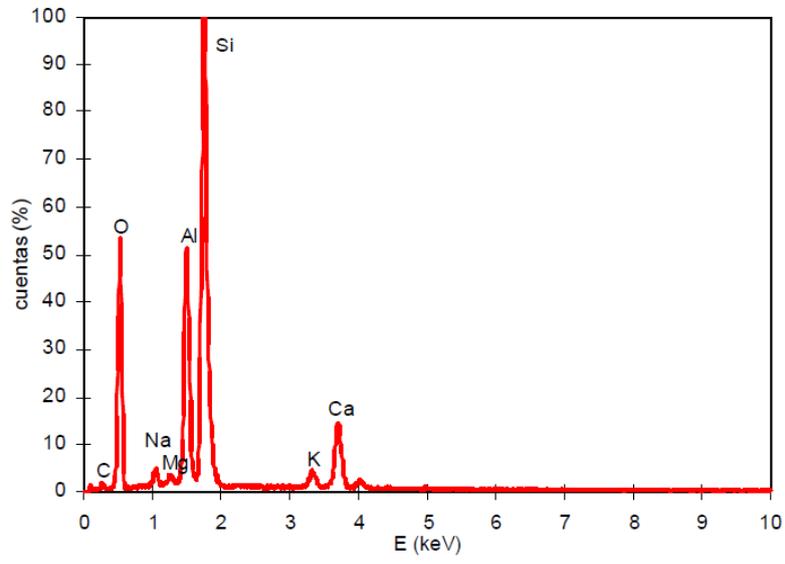


FIG. 4

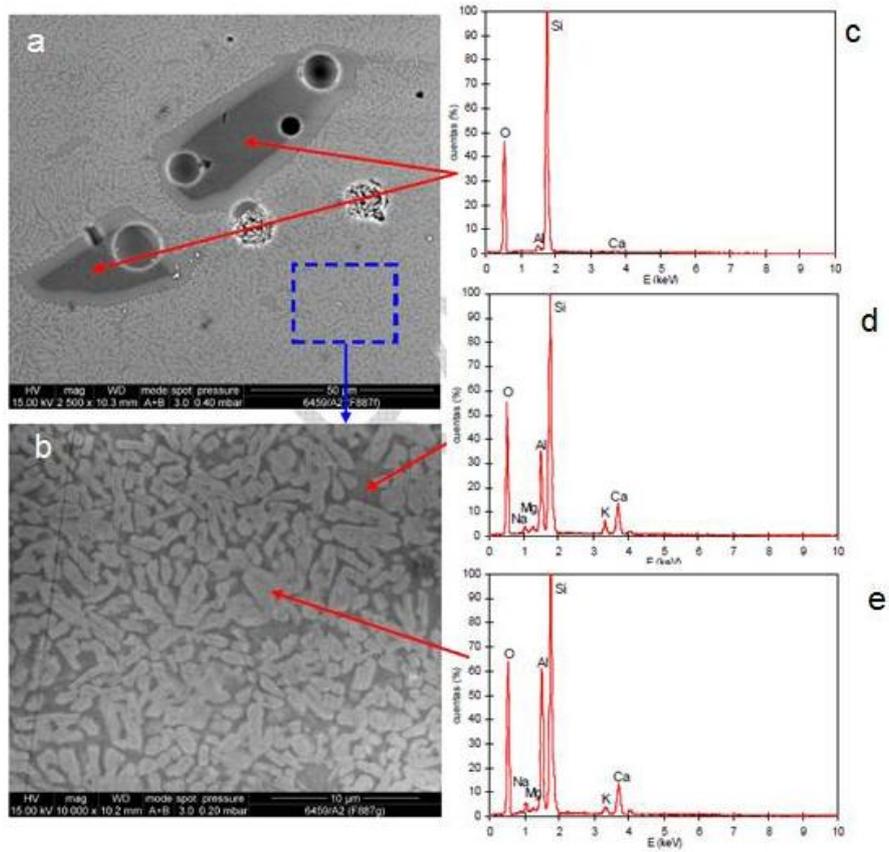


FIG.5

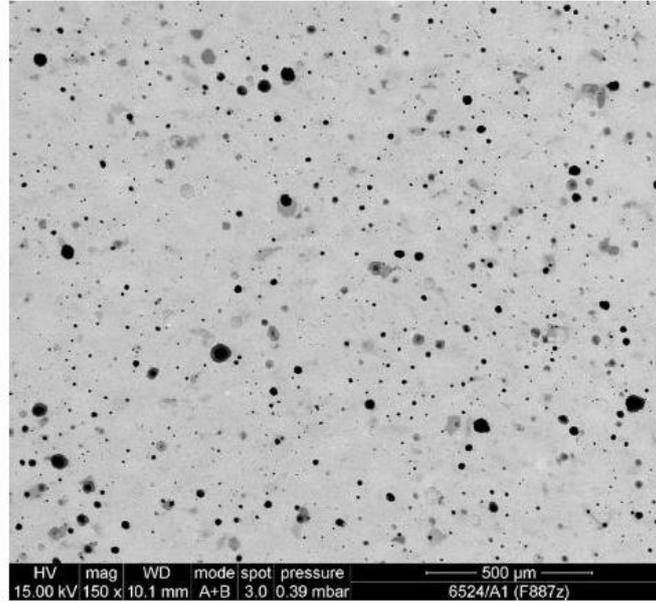


FIG. 6

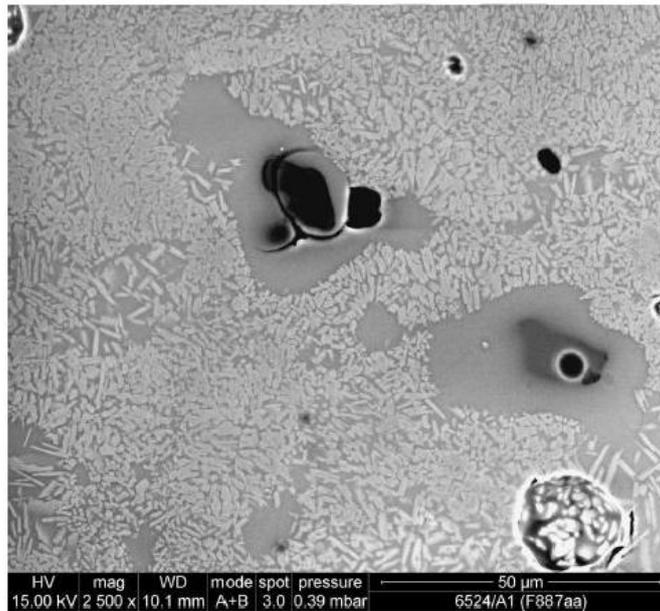


FIG. 7

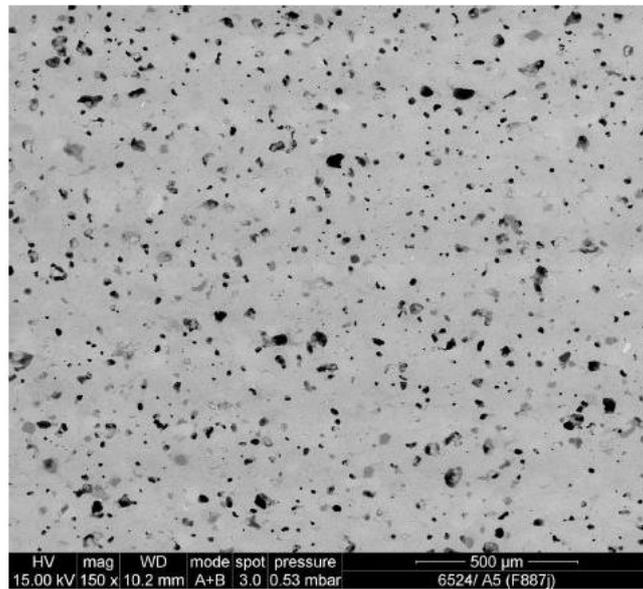


FIG. 8

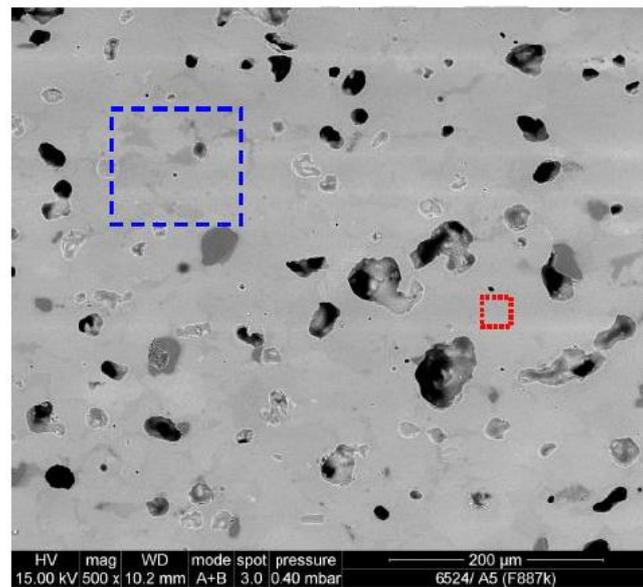


FIG. 9

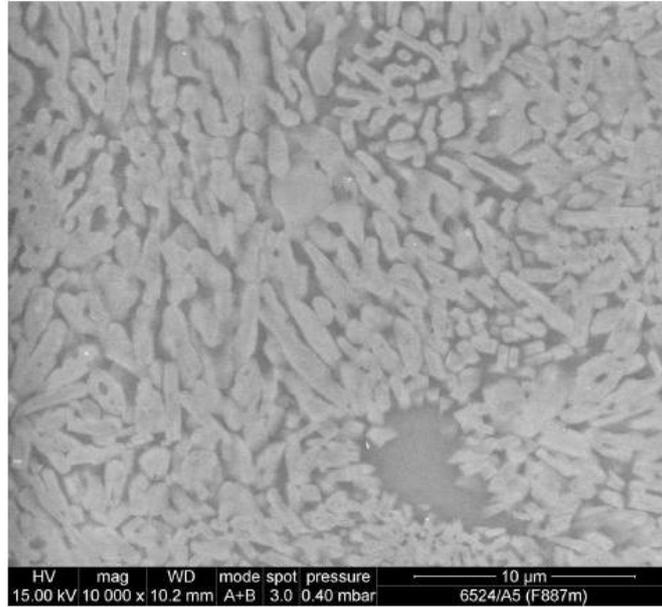


FIG.10

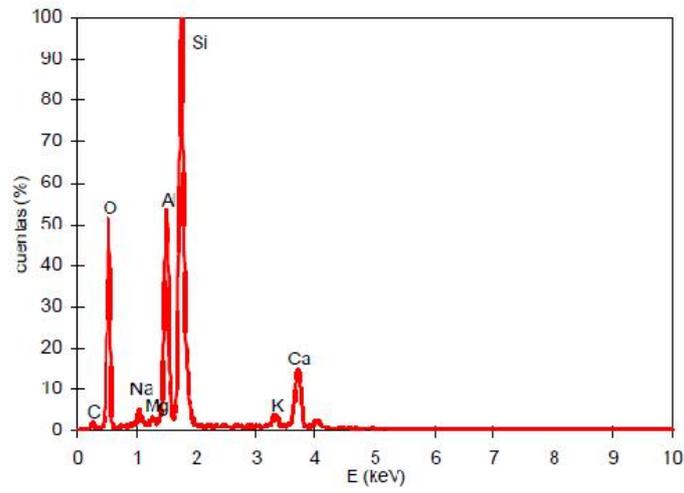


FIG. 11

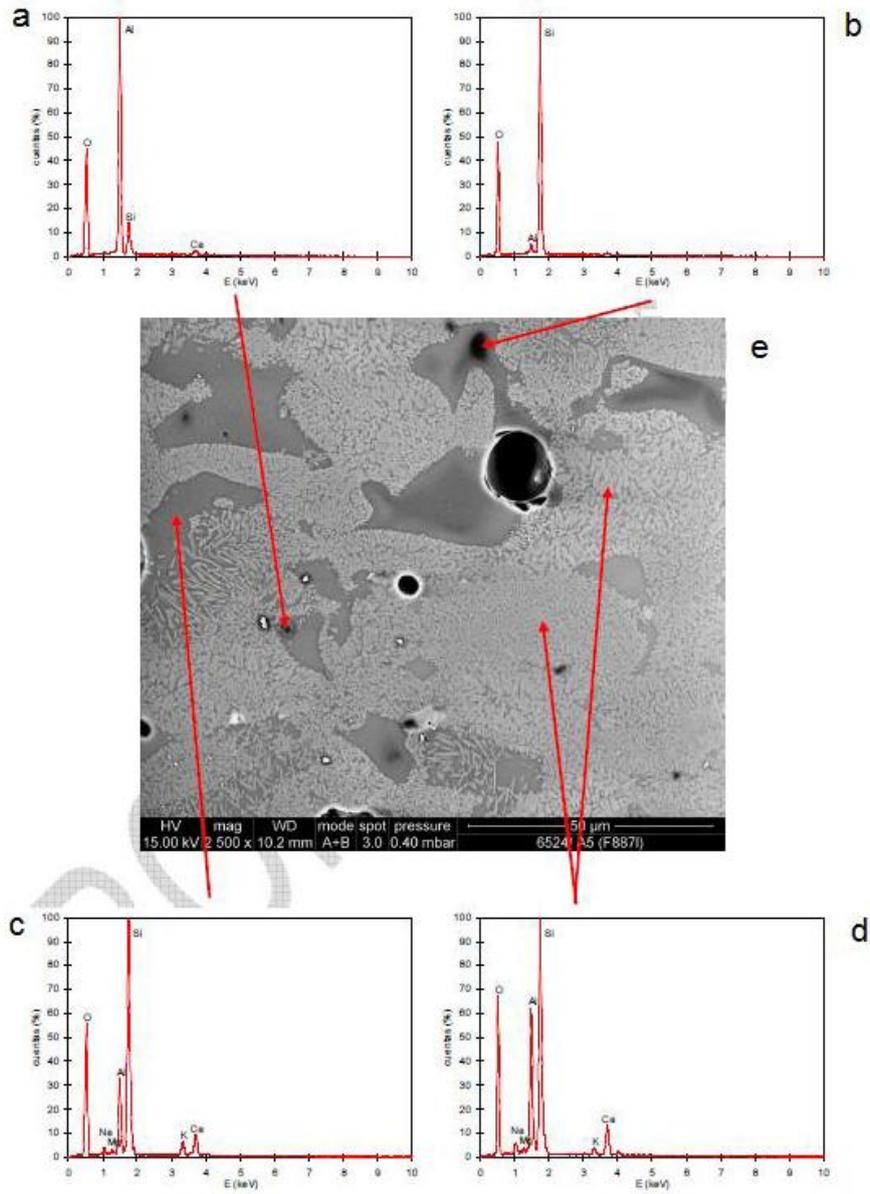


FIG. 12

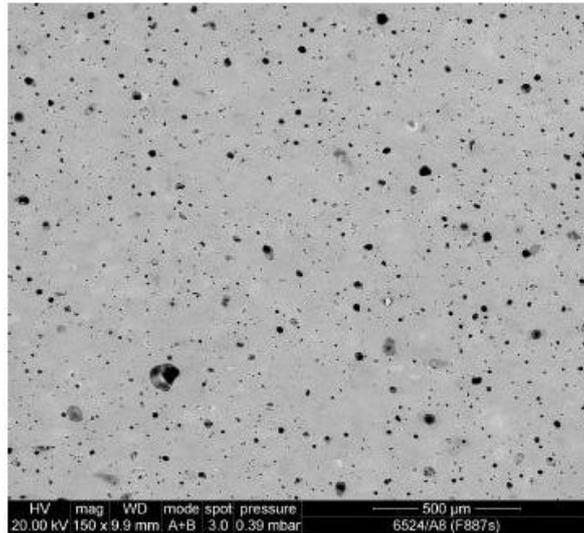


FIG. 13

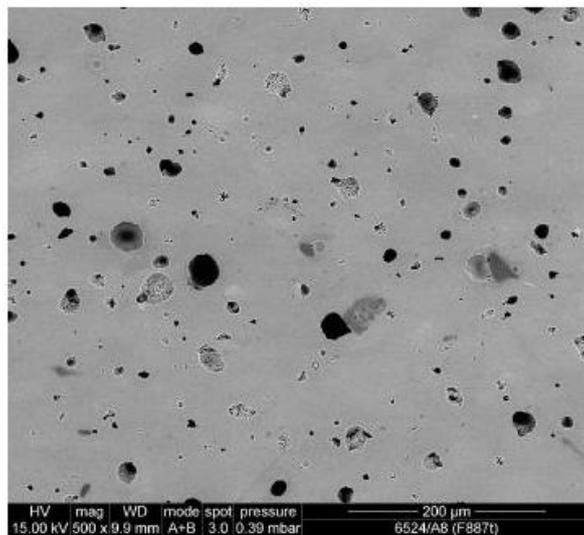


FIG. 14

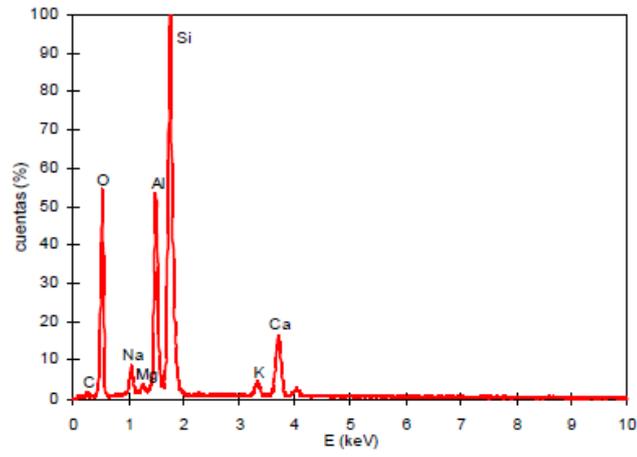


FIG. 15

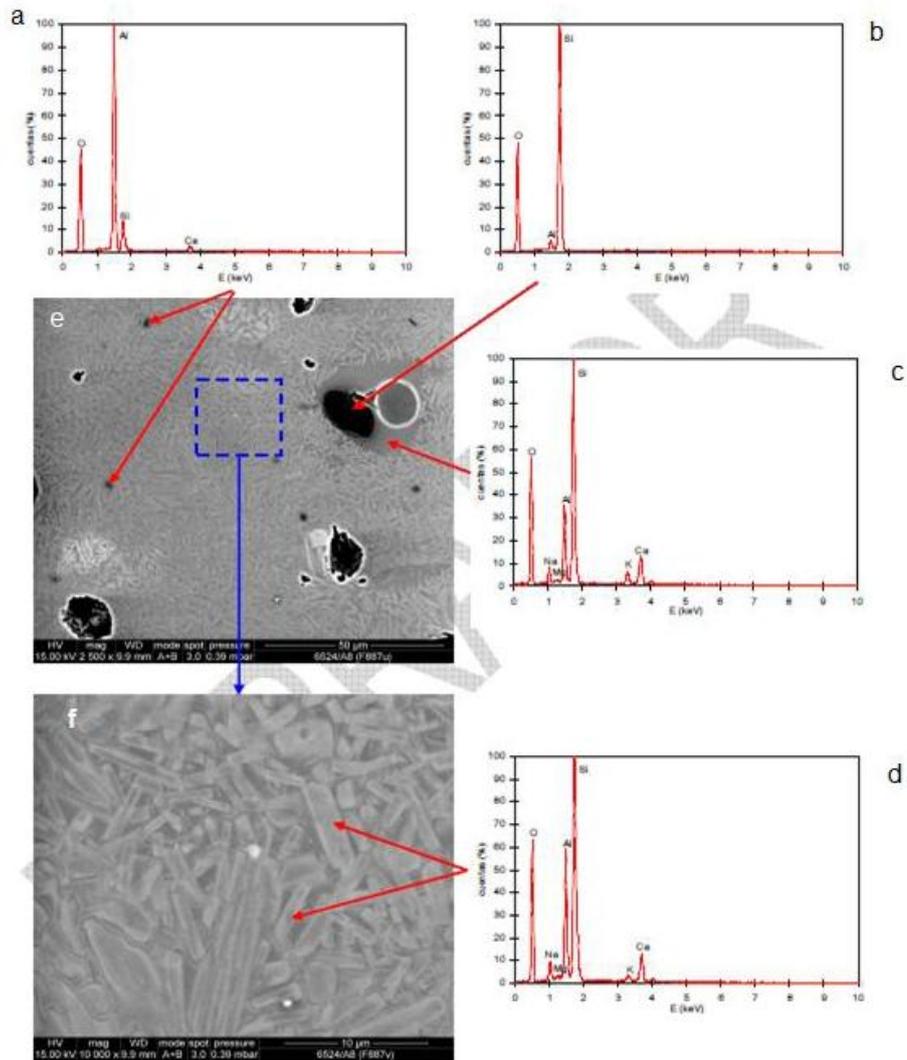


FIG. 16



FIG.17





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201331651

②② Fecha de presentación de la solicitud: 13.11.2013

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C03C10/10** (2006.01)  
**C04B41/86** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FR 2964378 A1 (SCHOTT AG) 09.03.2012, página 2, línea 10 – página 3, línea 30; página 5, línea 3 – página 6, línea 8.	1-8
A	EP 1067099 A1 (FERRO CORP) 10.01.2001, párrafos [0011],[0013],[0024],[0027].	1-8
A	US 6303527 B1 (PINCKNEY LINDA R) 16.10.2001, columna 3, línea 44 – columna 4, línea 9.	1-8
A	CA 2239865 A1 (IVOCLAR AG) 12.12.1998, resumen.	1-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
19.02.2014

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C03C, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD texto completo (WO, EP, US, GB, AU, CA), HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.02.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-8	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-8	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	FR 2964378 A1 (SCHOTT AG)	09.03.2012
D02	EP 1067099 A1 (FERRO CORP)	10.01.2001
D03	US 6303527 B1 (PINCKNEY LINDA R)	16.10.2001
D04	CA 2239865 A1 (IVOCLAR AG)	12.12.1998

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un material vitrocerámico traslúcido que comprende albita como fase cristalina principal y en su composición no intervienen dióxido de titanio, óxido de arsénico, óxido de antimonio o haluros.

El documento D01 divulga una composición de un material vitrocerámico transparente o translúcido en el que no intervienen los óxidos de titanio, arsénico o antimonio y que está formada por SiO<sub>2</sub> (65-72%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18-24%), K<sub>2</sub>O (0-1,5%), Na<sub>2</sub>O (0-1,5%), BaO (0-4%), Li<sub>2</sub>O (2-5%), MgO (0-4%), ZnO (0-4%) además de otros óxidos tales como ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (página 2, línea 10 – página 3, línea 30). La preparación del material se lleva a cabo por tratamiento de la mezcla de óxidos a 1640°C y colado de la masa vitria fundida. La formación del material vitrocerámico se realiza en dos etapas (nucleación de cristales y crecimiento) (página 5, línea 29-página 6, línea 8). Se pueden obtener vitrocerámicas transparentes o translúcidas mediante la modificación del tiempo y temperatura de transformación. Las vitrocerámicas obtenidas tienen aplicación en dispositivos de cocción, en sistemas de protección contra el fuego, proyectiles, etc. (página 5, líneas 3-19).

El documento D02 divulga un material vitrocerámico semi-transparente o translúcido para recubrir baldosas cerámicas formada por los siguientes óxidos SiO<sub>2</sub> (38-66%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-20%), CaO (18-30%), K<sub>2</sub>O (0-3%), Na<sub>2</sub>O (0-3%), MgO (6-15%), ZnO (0-10%), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-6%), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0-5%) además de ZrO<sub>2</sub> (0-9%) y TiO<sub>2</sub> (0-5%). La fritta vítrea se prepara mediante técnicas de fusión convencionales de la mezcla de óxidos o materias primas a temperaturas entre 1200 y 1440°C durante 30 minutos y posterior enfriamiento brusco en agua. La aplicación sobre la baldosa se realiza en estado líquido o seco previa molturación de la fritta y posterior aplicación de un ciclo de temperatura. Así se obtiene dióxido de titanio como fase cristalina principal. Se observa también una pequeña proporción de albita que puede provenir del feldespatos inicialmente utilizado en la preparación de la fritta (párrafos [0011], [0013], [0024], [0027]).

El documento D03 divulga un material vitrocerámico sustancialmente transparente que contiene willemita como fase cristalina principal y se prepara a partir de vidrios que tienen los siguientes porcentajes en peso de óxidos: SiO<sub>2</sub> (26-60%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4-20%), K<sub>2</sub>O (0-18%), Na<sub>2</sub>O (0-12%), MgO (0-12%), ZnO (20-55%) y GeO<sub>2</sub> (0-30%). La preparación de este material se realiza mediante métodos convencionales de fusión de los óxidos precursores del vidrio, enfriamiento rápido, tratamiento térmico del vidrio resultante para generar fases cristalinas y, por último, enfriamiento del vitrocerámico obtenido a temperatura ambiente (columna 3, línea 44 – columna 4, línea 9).

El documento D04 divulga un material vitrocerámico translúcido para aplicación en procesos de restauración dentales obtenido mediante el método convencional por fusión de los óxidos constituyentes (SiO<sub>2</sub> 45-70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-22%, CaO 1,5-11%, K<sub>2</sub>O 3-8,5%, Na<sub>2</sub>O 4-13%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,5-6,5%, F 0,1-2,5%) enfriamiento rápido y tratamiento térmico. La fase cristalina principal es apatita (resumen).

Ninguno de los documentos citados (D01-D04) divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un material vitrocerámico translúcido que contenga albita como fase cristalina principal y que, así mismo, no contenga plomo, haluros u óxidos de titanio, arsénico o antimonio como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud.

Por lo tanto, la invención, tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 8 cumple con los requisitos de novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1. y 8.1. de la Ley 11/1986 de Patentes).