

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 328**

51 Int. Cl.:

**C03C 10/12**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2006 E 06300371 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 1840093**

54 Título: **Materiales vitrocerámicos de beta-espodumena y proceso para la fabricación de los mismos**

30 Prioridad:

**31.03.2006 EP 06300316**

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

**08.08.2017**

73 Titular/es:

**EUROKERA (100.0%)**

**B.P. 1**

**77640 JOUARRE, FR**

72 Inventor/es:

**COMTE, MARIE JACQUELINE MONIQUE;**

**STEWART, LEROY RONALD y**

**LEHUEDE, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 629 328 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

Materiales vitrocerámicos de beta-espodumena y proceso para la fabricación de los mismos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos, proceso para la fabricación de los mismos y artículos que comprenden los mismos. En particular, la presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos que comprenden una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante, proceso para la fabricación de los mismos y artículos que comprenden los mismos. La presente invención puede usarse, por ejemplo, en la fabricación de placas de cocción y utensilios de cocina.

**Antecedentes de la invención**

Los materiales vitrocerámicos se han usado ampliamente en diversas aplicaciones. Por ejemplo, las placas de cocción y los utensilios de cocina vitrocerámicos, tales como cuencos, platos de cocina, y similares, se usan ampliamente en las cocinas modernas. Los materiales vitrocerámicos transparentes se han usado en la producción de estufas y/o ventanas de horno, elementos ópticos, sustratos espejo y similares. Los materiales vitrocerámicos se fabrican típicamente a partir del ceramizado de sus materiales vítreos precursores a temperaturas elevadas durante períodos de tiempo especificados. Dos categorías de materiales vitrocerámicos basados en el sistema de vidrio  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  son aquellas que comprenden la solución sólida de  $\beta$ -cuarzo como fase cristalina predominante y aquellas que comprenden la solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante. Estas dos categorías de material vitrocerámico pueden producirse a partir del mismo material vítreo precursor. Las placas de cocción fabricadas de ambos tipos de materiales vitrocerámicos están disponibles comercialmente.

Un ejemplo de placa de cocción basada en material vitrocerámico de  $\beta$ -espodumena es Kerawhite® disponible a través de Eurokera. Esta placa tiene las ventajas de un coeficiente relativamente bajo de expansión térmica desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta aproximadamente 700 °C y un color blanco lechoso, limpio y atractivo. Ha sido aceptada por un gran volumen de consumidores en diferentes mercados.

Después del éxito comercial de Kerawhite®, se percibió que sería deseable un material vitrocerámico más económico pero capaz de fundirse a una temperatura más baja. El material puede ser translúcido. Para las placas de cocción que se usan con la cocción por inducción, existe un interés especial en el material vitrocerámico opaco que puede hacer que los elementos de calentamiento por inducción sean invisibles a los ojos.

Se sabe que cuando se funde el vidrio precursor de cualquier material vitrocerámico, se requieren habitualmente agentes clarificantes para reducir el recuento de semillas en el vidrio. Los agentes clarificantes comunes incluyen  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , y similares. Estos óxidos se procesan en lotes como  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  o se oxidan en  $\text{As}_2\text{O}_5$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  antes de que la masa fundida de vidrio se caliente hasta la temperatura de clarificación, cuando se disocian para liberar  $\text{O}_2$ . El  $\text{O}_2$  liberado ayuda a reducir el recuento de burbujas en la masa fundida de vidrio. Por razones medioambientales, es altamente deseado que la fundición del vidrio precursor no requiera el uso de tales agentes clarificantes tóxicos.

No siempre es sencillo encontrar un reemplazo para los agentes clarificantes de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  cuando se funde un vidrio particular. Los diferentes agentes clarificantes tienen diferentes capacidades de clarificación y normalmente requieren diferentes intervalos de temperatura de clarificación. El uso de un agente clarificante diferente puede conducir a los riesgos de requerir un aumento de la temperatura de clarificación y/o temperatura de desvitrificación de la masa fundida de vidrio. El aumento de la temperatura de desvitrificación del vidrio normalmente significa que el vidrio debe conformarse o procesarse a una temperatura más alta con el fin de evitar su desvitrificación, que es altamente no deseable.

El material de vitrocerámica ha sido objeto de investigación y desarrollo de productos durante décadas. Por ejemplo, un desarrollo de productos relativamente reciente que implica este material es el sustrato del reflector de lámpara usado en sistemas modernos de pantallas de proyección donde se emplean lámparas de descarga de alta potencia, alta temperatura, de alta intensidad. Las lámparas para pantallas de proyección preferidas comprenden una lámpara de descarga de arco de alta intensidad situada dentro de una estructura reflectora para producir un haz de luz de alta intensidad. Particularmente para proyectores de datos digitales y televisores de pantalla grande de proyección digital, estas lámparas requieren un reflector estable de alta temperatura. El documento WO 2004/094327 divulga un sustrato del reflector de lámpara vitrocerámico. Sin embargo, el material vitrocerámico para su uso en este producto, tal como se divulga en esta referencia, requiere que la fase cristalina predominante del material sea  $\beta$ -cuarzo con el fin de obtener una estabilidad dimensional alta y un coeficiente bajo de expansión térmica. Además, no existía ningún ejemplo específico en esta referencia donde el vidrio precursor del material vitrocerámico se clarifica sin el uso de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Se sabe generalmente que si un vidrio precursor puede ceramizarse hasta dar materiales vitrocerámicos que comprenden una solución sólida de  $\beta$ -cuarzo o  $\beta$ -espodumena como las fases cristalinas predominantes, la

producción de la última normalmente conlleva una temperatura de ceramizado más alta. Esto significa un consumo de energía más alto, especialmente cuando se requiere un ciclo de ceramizado prolongado a tal temperatura alta. Determinados productos comerciales de materiales vitrocerámicos basados en  $\beta$ -espodumena se produjeron mediante ceramizado a temperaturas más altas de 1050 °C y durante más de 100 minutos. Tal ceramizado

- 5 prolongado a alta temperatura requiere el uso de hornos de ceramizado resistentes a alta temperatura y de alta potencia para su fabricación. Por lo tanto, es altamente deseable que el material vitrocerámico que comprende una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante se pueda producir en un ciclo de ceramizado relativamente corto y/o de temperatura relativamente baja.
- 10 La patente estadounidense n.º 4.212.678 divulga una vitrocerámica de  $\beta$ -espodumena con temperatura de ceramizado por debajo de aproximadamente 1.000 °C. Sin embargo, la composición divulgada tiene un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bajo. Además, el ceramizado del vidrio divulgado en los ejemplos en el mismo es de al menos tres horas de duración.
- 15 La publicación de patente japonesa n.º 1992-367538 y 1992-348302 divulgaron reflectores de lámpara de material vitrocerámico que tienen soluciones de  $\beta$ -espodumena ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) y/o  $\beta$ -eucryptita ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) como las fases cristalinas predominantes. Se sabe que los materiales vitrocerámicos que contienen  $\beta$ -espodumena y  $\beta$ -eucryptita son materiales resistentes al calor que tienen baja expansión térmica. La patente estadounidense n.º 5.070.045 divulga un amplio intervalo de materiales vitrocerámicos y procesos para fabricación de los mismos. Sin
- 20 embargo, no existe enseñanza en estas referencias sobre si son capaces de fundirse a temperaturas más bajas de 1.600 °C sin el uso de los agentes clarificantes  $\text{As}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  tóxicos. El documento US 5.173.453 divulga adicionalmente materiales vitrocerámicos que contienen  $\beta$ -espodumena y fundido a 1.625 °C.

Además, la publicación de patente japonesa n.º 11 100229 y 11 100230, WO 2002/016279 divulga materiales vitrocerámicos clarificados con  $\text{SnO}_2$ . Sin embargo, debe indicarse que todas estas referencias se refieren principalmente a aquellas que contienen  $\beta$ -cuarzo como fase cristalina predominante. Los ejemplos de los vidrios en los documentos WO 2002/016279, JP 11 100229 y 11 100230 se fundieron a temperaturas más altas de 1.600 °C. El documento WO 2002/016279 divulga adicionalmente que es ventajoso que el vidrio se funda a una temperatura más alta de aproximadamente 1.700 °C con el fin de obtener el recuento de burbujas deseado.

30 Existe una verdadera necesidad de material vitrocerámico, ventajosamente opaco, que comprende una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante, que es capaz de fundirse a una temperatura de fundición relativamente más baja, tal como por debajo de 1.600 °C, convertirse en vitrocerámicas mediante un tratamiento térmico de ceramizado corto a una temperatura relativamente baja, tal como por debajo de 1.050 °C.

### 35 Sumario de la invención

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un material vitrocerámico que tiene una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante, un coeficiente de expansión térmica (CTE) de 25 a 700 °C de

40  $10\text{-}30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , y una composición, en peso de la composición total, que comprende el 55-68 % de  $\text{SiO}_2$ ; 18-24 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,3-4,1 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 1,5-4,0 % de  $\text{ZnO}$ ; 1,5-5,0 % de  $\text{MgO}$ ; 2-5 % de  $\text{TiO}_2$ ; 0-2 % de  $\text{ZrO}_2$ ; 0-5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 0-8 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0-2 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0-2 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ; esencialmente libre de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y que comprende el 0,3-1,2 % de  $\text{SnO}$ , ventajosamente el 0,3-0,8 %, y el 0-1 % de  $\text{CeO}_2$  como agente clarificante, donde: el total de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  es al menos el 1,5 % en peso, el total de  $\text{MgO}$  y  $\text{ZnO}$  es al menos el 3,5 % en peso, el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del

45 3,0 % en peso, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 11 % en peso, la relación en peso de la suma total

de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  respecto a la suma total de  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 \left( \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5} \right)$  es de menos de 0,5; ventajosamente el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 9 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 2 % en peso; y más ventajosamente, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 7 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 1 % en peso.

50 En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención es esencialmente opaco. En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención es translúcido.

En otras realizaciones determinadas, el material vitrocerámico de la presente invención tiene una claridad  $L^*$  más alta de aproximadamente el 89 %.

En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención tiene un CTE de  $10\text{-}25 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  entre 20 °C y 700 °C. En determinadas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, tiene un CTE de 25 °C a 700 °C de  $10\text{-}20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ .

60 En determinadas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, el material es esencialmente blanco. En otras realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención puede ser de color también.

En otras realizaciones determinadas del material vitrocerámico de la presente invención, comprende un total de  $\text{P}_2\text{O}_5$

y  $B_2O_3$  de más de o igual al 2 % en peso.

En determinadas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, comprende  $Li_2O$  en la cantidad de entre el 3,5-4,1 % en peso.

Un segundo aspecto de la presente invención son los artículos vitrocerámicos fabricados del material vitrocerámico de la presente invención descritos de modo sumario anteriormente y en detalle más adelante. En determinadas realizaciones, los artículos vitrocerámicos de la presente invención son placas de cocción y/o utensilios de cocina. Es particularmente interesante, especialmente donde son placas de cocción y utensilios de cocina, que el artículo se fabrique de material vitrocerámico de la presente invención que está esencialmente libre de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$  como agentes clarificantes.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la fabricación de artículos vitrocerámicos, que comprende las siguientes etapas:

(i) mezclar las materias primas en cantidades tales que, tras la fundición de las mismas, se produce un vidrio de una composición en peso de la composición de vidrio total, que comprende el 55-68 % de  $SiO_2$ ; 18-24 % de  $Al_2O_3$ ; 3,3-4,1 % de  $Li_2O$ ; 1,5-4,0 % de  $ZnO$ ; 1,5-5,0 % de  $MgO$ ; 2-5 % de  $TiO_2$ ; 0-2 % de  $ZrO_2$ ; 0-5 % de  $B_2O_3$ ; 0-8 % de  $P_2O_5$ ; 0-2 % de  $Na_2O$ ; 0-2 % de  $K_2O$ ; esencialmente libre de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$ , y que comprende el 0,3-1,2 % de  $SnO_2$ , ventajosamente el 0,3-0,8 % de  $SnO_2$ , y el 0-1 % de  $CeO_2$  como agente clarificante; donde: el total de  $B_2O_3$ , y  $P_2O_5$  es al menos el 1,5 % en peso, el total de  $MgO$  y  $ZnO$  es al menos el 3,5 % en peso, el total de  $Na_2O$  y  $K_2O$  es menos del 3,0 % en peso, el total de  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$  es menos del 11 % en peso, la

relación en peso de la suma total de  $Na_2O+K_2O$  respecto a la suma total de  $P_2O_5+2O$ ,  $\left( \frac{Na_2O + K_2O}{B_2O_3 + P_2O_5} \right)$  es de menos de 0,5; ventajosamente el total de  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$  es menos del 9 % en peso y el total de  $Na_2O$  y  $K_2O$  es menos del 2 % en peso; y más ventajosamente, el total de  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$  es menos del 7 % en peso y el total de  $Na_2O$  y  $K_2O$  es menos del 1 % en peso;

(ii) fundir y clarificar la mezcla de materias primas a una temperatura de por debajo de 1.600 °C;

(iii) conformar el vidrio fundido de la etapa (ii) hasta dar artículos de vidrio;

(iv) calentar los artículos de vidrio hasta un intervalo de temperatura de nucleación  $T_n$  de entre 600 y 850 °C durante al menos 15 minutos;

(v) calentar los artículos de vidrio hasta una temperatura de ceramizado  $T_c$  de entre 900 y 1.050 °C;

(vi) mantener los artículos a la temperatura de ceramizado durante un período de tiempo de más de 10 minutos; y

(vii) enfriar los artículos a temperatura ambiente; por lo que se produce un artículo vitrocerámico que comprende una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante. El material vitrocerámico puede ser opaco o translúcido.

En determinadas realizaciones del proceso de la presente invención, en la etapa (ii), la mezcla de las materias primas se funde y se clarifica a una temperatura de hasta aproximadamente 1.550 °C.

En otras realizaciones determinadas del proceso de la presente invención, en la etapa (i), las materias primas mezcladas comprenden un total de  $B_2O_3$  y  $P_2O_5$  de más de o igual a aproximadamente el 2 % en peso de la composición total final del vidrio fundido.

En otras realizaciones determinadas del proceso de la presente invención, en la etapa (v), la temperatura  $T_c$  está entre aproximadamente 930-1.000 °C.

En otras realizaciones determinadas del proceso de la presente invención, la duración de la etapa (v) es de menos de 1 hora.

En determinadas realizaciones del proceso de la presente invención, el total de la duración de las etapas (iv), (v) y (vi) es de menos de 2 horas, en determinadas realizaciones es más corta de aproximadamente 90 minutos.

La presente invención tiene la ventaja de que el material vitrocerámico y el artículo vitrocerámico de la presente invención puede producirse mediante la fundición y la clarificación del vidrio a una temperatura baja, típicamente de por debajo de 1.600 °C, y ceramizarse hasta dar el material vitrocerámico de la presente invención a una temperatura de ceramizado relativamente baja durante una duración relativamente corta.

Las características y ventajas adicionales de la invención se expondrán en la descripción detallada que sigue y, en parte, serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la materia a partir de la descripción o reconocidos mediante la práctica de la invención, tal como se describe en la descripción y reivindicaciones escritas de la misma.

Se entiende que la descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son meramente ejemplares de la invención, y pretenden proporcionar una visión de conjunto o un marco para entender la naturaleza y el carácter de

la invención, tal como se reivindica.

### Descripción detallada de la invención

5 Tal como se usa en el presente documento, la expresión «esencialmente blanco» significa que el material vitrocerámico de la presente invención tiene un nivel de claridad más alto del 89 % en el sistema colorimétrico CIELAB y unos valores  $a^*$  y  $b^*$  entre -1,5 y 1,5 con iluminante D65.

10 Tal como se usa en el presente documento, la expresión «esencialmente libre de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$ » significa que el vidrio o la cerámica de la presente invención comprende menos de aproximadamente el 0,1 % en peso de  $As_2O_3$  o  $Sb_2O_3$ .

15 Tal como se usa en el presente documento, la expresión «que tiene una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante» significa que la solución sólida de  $\beta$ -espodumena constituye más de aproximadamente el 50 % en volumen de todas las fases cristalinas en el material vitrocerámico de la presente invención. Otra fase cristalina en el material vitrocerámico de la presente invención puede incluir:  $\beta$ -cuarzo,  $\beta$ -eucryptita, espinela y similares.

20 El material vitrocerámico de la presente invención comprende, expresado en términos de porcentaje en peso: 55-68 % de  $SiO_2$ ; 18-24 % de  $Al_2O_3$ ; 3,3-4,1 % de  $Li_2O$ ; 1,5-4,0 % de  $ZnO$ ; 1,5-5,0 % de  $MgO$ ; 2-5 % de  $TiO_2$ ; 0-2 % de  $ZrO_2$ ; 0-5 % de  $B_2O_3$ ; 0-8 % de  $P_2O_5$ ; 0-2 % de  $Na_2O$ , 0-2 % de  $K_2O$ ; y está esencialmente libre de  $As_2O_3$  y  $Sb_2O_3$  y comprende el 0,3-1,2 % de  $SnO_2$ , ventajosamente el 0,3-0,8 %, y el 0-1 % de  $CeO_2$  como agente clarificante. Tal como se menciona anteriormente, por razones de seguridad y medioambientales, el material vitrocerámico de la presente invención está esencialmente libre de  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  como agentes clarificantes. Los agentes clarificantes en el material vitrocerámico de la presente invención incluye el 0,3-1,2 % en peso de  $SnO_2$  y el 0-1,0 % de  $CeO_2$ . En general, una cantidad de  $SnO_2$  más alta puede dar como resultado un recuento de burbujas más bajo en el vidrio fundido debido a un mejor efecto de clarificación. Además, y de manera sorprendente, el uso de  $SnO_2$  en lugar de  $As_2O_3$  tiende a mejorar la blancura del material después de la ceramización. Sin embargo, la inclusión del  $SnO_2$  a más de aproximadamente el 1,2 % en peso puede dar como resultado una temperatura líquida indeseablemente alta del vidrio, que significa que el vidrio debe procesarse a una temperatura más alta durante el conformado.

35 El material vitrocerámico de la presente invención contiene el 0-8 % en peso de  $P_2O_5$ , en determinadas realizaciones el 0-6 % en peso. El material vitrocerámico de la presente invención contiene el 0-5 % en peso de  $B_2O_3$ , en determinadas realizaciones el 0-4 % en peso, en otras realizaciones determinadas el 1-4 % en peso. Los vidrios para el material vitrocerámico de la presente invención pueden fundirse típicamente a una temperatura de por debajo de 1.600 °C, en determinadas realizaciones por debajo de aproximadamente 1.580 °C, en otras realizaciones determinadas por debajo de aproximadamente 1.550 °C, haciendo posible que se fundan en un tanque de vidrio comercial relativamente pequeño. La inclusión de  $B_2O_3$  y  $P_2O_5$  es propicia para temperatura de fundición baja. La inclusión de  $P_2O_5$  y  $B_2O_3$  tiene varias ventajas. En primer lugar, ayuda a la reducción de la temperatura de fundición de vidrio. En segundo lugar, permite aumentar la cantidad de  $Na_2O$  y  $K_2O$  sin desarrollar la coloración azul grisácea explicada más adelante. Con el fin de obtener una temperatura de fundición de vidrio más baja de 1.600 °C, el vidrio comprende al menos el 1,5 % en peso de  $P_2O_5$  y  $B_2O_3$  en total.

45 Se usa  $Al_2O_3$  para la conformación de la fase cristalográfica principal de  $\beta$ -espodumena. Entonces, se desea una cantidad mínima del 18 %.

50 La inclusión de  $Na_2O$  y  $K_2O$  puede reducir la temperatura de fundición del vidrio y acortar el ciclo de ceramizado también. Sin embargo, una cantidad más alta de  $Na_2O$  y  $K_2O$  también conduce a un CTE más alto del material vitrocerámico tras el ceramizado. Además, la inclusión de cantidades más altas de  $Na_2O$  y  $K_2O$  en la vitrocerámica confiere una coloración azul grisácea profunda del material tras el ceramizado, que es no deseable en determinadas aplicaciones.

55 Con el fin de obtener un CTE del material vitrocerámico ceramizado de la presente invención más bajo de aproximadamente  $30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , el lote de vidrio comprende menos de aproximadamente el 11 % en peso de  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$  en total, y menos de aproximadamente el 3 % en peso de  $Na_2O$  y  $K_2O$ .

60 Con el fin de obtener un CTE relativamente bajo del material vitrocerámico ceramizado de la presente invención más bajo de aproximadamente  $25 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , se desea generalmente que el lote de vidrio comprende menos de aproximadamente el 9 % en peso de  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$  en total, y menos de aproximadamente el 2 % en peso de  $Na_2O$  y  $K_2O$ .

65 Con el fin de obtener un CTE relativamente bajo del material vitrocerámico ceramizado de la presente invención más bajo de  $20 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , se desea generalmente que el lote de vidrio comprenda menos del 7 % en peso de  $P_2O_5$ ,  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$  y  $K_2O$  en total, y menos del 1 % en peso de  $Na_2O$  y  $K_2O$ .

Con el fin de obtener una claridad de la vitrocerámica,  $L^*$ , más alta del 89 % con un ciclo de ceramizado corto,

descrito más adelante, la relación entre la suma total de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  en peso frente a la suma total de  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$  en

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5}$$

peso, es decir,  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ , será de por debajo de 0,5, en determinadas realizaciones preferentemente por debajo de 0,3.

- 5 El control del contenido de  $\text{Li}_2\text{O}$  entre el 3,3-4,1 % en el lote de vidrio es propicio para la conformación de una fase cristalina de solución sólida de  $\beta$ -espodumena. El  $\text{Li}_2\text{O}$  también actúa como fundentes para disminuir el punto de fundición del vidrio, y mejora la blancura de la vitrocerámica. Por tanto, se necesita una cantidad mínima del 3,3 %. Sin embargo, la inclusión del  $\text{Li}_2\text{O}$  a más del 4,1 % en peso puede dar como resultado una temperatura líquida indeseablemente alta del vidrio. En determinadas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, comprende el 3,5-4,1 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

- 15 Si se desea una transmisión alta en IR y casi IR del material vitrocerámico de la presente invención, es importante que los materiales de lote estén sustancialmente libres de componentes absorbentes de IR, tales como  $\text{FeO}$ ,  $\text{CuO}$ , etc. Por lo tanto, se prefiere arena baja en hierro en el lote como una fuente de  $\text{SiO}_2$  en tales casos. También se desea que la contaminación de hierro durante el proceso de fundición de vidrio se evite en la mayor medida para aquellas aplicaciones. Típicamente, el contenido de hierro expresado en términos de partes por millón en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el material vitrocerámico de la presente invención debe controlarse por debajo de 500 ppm para aquellas aplicaciones. En realidad, el hierro presente en el material vitrocerámico puede estar en valencia +2 o +3. Se desea que tanto hierro como sea posible esté en un estado +3. En aplicaciones para las que la transmisión de IR o casi IR no es una preocupación significativa, el hierro puede incluirse en el lote de vidrio y, por lo tanto, la composición final del material vitrocerámico, tal como cuando la vitrocerámica se va a usar para la producción de cuencos para contener y distribuir alimentos. Sin embargo, es altamente deseada una cantidad de hierro de por debajo de 900 ppm (partes por millón) en peso con el fin de obtener una claridad,  $L^*$ , más alta del 89 %.

- 25 El  $\text{MgO}$  y el  $\text{ZnO}$  son fundentes para la composición. Se desea una cantidad total mínima del 3,5 % en peso de  $\text{MgO}$  y  $\text{ZnO}$  para obtener una temperatura de fundición de vidrio de por debajo de 1.600 °C. El  $\text{MgO}$  también mejora la claridad de la vitrocerámica.

- 30 La cantidad de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  como agentes nucleantes en el vidrio puede afectar en gran medida a la velocidad de cristalización y al tamaño de grano de cristal. Por lo tanto, es importante controlar sus intervalos hasta los descritos anteriormente. Sabiendo que la adición de  $\text{ZrO}_2$  puede aumentar la temperatura líquida y de fundición, se prefiere  $\text{TiO}_2$  respecto a  $\text{ZrO}_2$ .

- 35 En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención comprende aproximadamente el 0-1 % en peso de  $\text{CeO}_2$ . Este permite mejorar la blancura del material. Sin embargo, si el  $\text{CeO}_2$ , se incluye a más del 1,0 %, puede generarse una coloración no deseada, tal como una coloración verde amarillenta del producto ceramizado. Se ha descubierto que cuando se usa el  $\text{CeO}_2$  solo como agente clarificante para el vidrio, en determinadas realizaciones, el efecto de clarificación es menos que deseable. Por lo tanto, en determinadas realizaciones, se prefiere que se usen  $\text{SnO}_2$  y  $\text{CeO}_2$  en combinación en las cantidades especificadas anteriormente.

- 40 Pueden añadirse colorantes habituales tales como cobalto, cromo, vanadio, manganeso, níquel y otros, a la composición para obtener una vitrocerámica de color.

- 45 Típicamente, el material vitrocerámico de la presente invención comprende una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante. En determinadas realizaciones, el volumen de la solución sólida de  $\beta$ -espodumena constituye al menos el 85 % del total de todas las fases cristalinas en el material. Con el fin de obtener un CTE bajo del material vitrocerámico de menos de  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , se desea generalmente que el material vitrocerámico comprenda al menos el 85 % en peso de fases cristalinas de baja expansión tales como la solución sólida de  $\beta$ -espodumena (predominante) o  $\beta$ -eucryptita.

- 50 Típicamente, el material vitrocerámico de la presente invención tiene un CTE relativamente bajo de entre 25-700 °C de  $10-30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ . En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención tiene un CTE de entre  $10-25 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  entre 25-700 °C. En otras realizaciones determinadas, el material vitrocerámico de la presente invención tiene un CTE de entre  $10-20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$  entre 25-700 °C.

- 55 Los artículos vitrocerámicos de la presente invención pueden producirse mediante un proceso que comprende las siguientes etapas: (i) mezclar las materias primas en cantidades tales que, tras la fundición de las mismas, se produce un vidrio de una composición en peso de la composición de vidrio total, que comprende el 55-68 % de  $\text{SiO}_2$ ; 18-24 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,3-4,1 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 1,5-4% de  $\text{ZnO}$ ; 1,5-5% de  $\text{MgO}$ ; 2-5 % de  $\text{TiO}_2$ ; 0-2 % de  $\text{ZrO}_2$ ; 0-5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 0-8 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0-2 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0-2 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ; esencialmente libre de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , y que comprende el 0,3-1,2 % de  $\text{SnO}_2$ , ventajosamente el 0,3-0,8 % de  $\text{SnO}_2$ , y el 0-1 % de  $\text{CuO}_2$  como agente clarificante; donde: el total de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  es al menos el 1,5 % en peso, el total de  $\text{MgO}$  y  $\text{ZnO}$  es al menos el 3,5 % en peso, el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 3,0 % en peso, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 11 % en peso, la relación en

peso de la suma total de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  respecto a la suma total de  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 \left( \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5} \right)$  es de menos de 0,5; ventajosamente el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

- 5  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 9 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 2 % en peso; y más ventajosamente, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 7 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 1 % en peso; (ii) fundir la mezcla de materias primas de la etapa (i) a una temperatura de por debajo de aproximadamente 1.600 °C hasta dar un vidrio fundido seguido de clarificación y homogenización del mismo; (iii) conformar el vidrio fundido de la etapa (ii) hasta dar artículos de vidrio; (iv) calentar los artículos de vidrio hasta un intervalo de temperatura de nucleación de entre 600 y 850 °C durante al menos 15 minutos; (v) calentar los artículos hasta una
- 10 temperatura de ceramizado  $T_c$  de entre 900 y 1.050 °C; (vi) mantener el artículo de vidrio a la temperatura de ceramizado durante un período de tiempo de más de 10 minutos; y (vii) enfriar los artículos a temperatura ambiente; por lo que se produce un artículo vitrocerámico que comprende una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante.
- 15 El perfil temporal de temperatura de las etapas (v) y (vi), además de la composición de vidrio, determina las fases cristalinas, su ensamblaje y tamaños de grano y, por tanto, su calidad final, del artículo vitrocerámico de la presente invención.

20 Tal como se ha mencionado anteriormente, con el fin de conseguir una buena transmisión de IR y, en particular, casi de IR, del artículo vitrocerámico final cuando se desee, se requiere que los materiales de lote estén sustancialmente libres de componentes absorbentes de IR o casi IR. Por lo tanto, se prefiere la arena de bajo contenido de hierro como fuente de  $\text{SiO}_2$ . Puede ser necesario un tratamiento ácido previo para reducir el nivel de hierro de la arena y otros materiales de lote. Es importante asegurarse de que el tratamiento de los materiales de lote en sí no introduce óxidos de hierro. Puede usarse ácido bórico anhidro como fuente de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Pueden usarse espodumena, alúmina fina y Al-metafosfato como materias primas. Se prefiere que el vidrio se oxide. Los nitratos también pueden oxidar la cantidad de traza de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  en el vidrio. Debido a que la absorción de IR de óxido de hierro está causada por el  $\text{Fe}^{2+}$ , pero no por  $\text{Fe}^{3+}$ , el uso de nitrato puede mejorar la propiedad de transmisión de IR del vidrio y el material vitrocerámico de la presente invención. Un experto en la materia puede calcular la cantidad de materiales de lote usados según la composición final proyectada del material vitrocerámico. Tal como se ha mencionado anteriormente,

30 el agente clarificante comprende aproximadamente el 0,3-1,2 % en peso de  $\text{SnO}_2$ . Tal como se ha mencionado anteriormente, con el fin de obtener un mejor color del material vitrocerámico, se desea que, además del  $\text{SnO}_2$ , también se use el 0-1 % en peso de  $\text{CeO}_2$ . Es sorprendente que pueda usarse  $\text{SnO}_2$  como agente clarificante para el vidrio del material vitrocerámico de la presente invención sin afectar significativamente a la fundición y procesamiento del mismo.

35 Los materiales de lote mezclados se cargan después en un tanque de vidrio y se funden según un proceso de fundición de vidrio convencional. Un experto en la materia de fundición de vidrio puede ajustar la composición del lote dentro del intervalo composicional descrito anteriormente para configurar la facilidad de fundición del vidrio con el fin de adaptar la capacidad operativa y la temperatura del tanque de fundición de vidrio. El vidrio fundido puede

40 homogeneizarse y clarificarse usando métodos convencionales. Mientras que algunos cristales que tienen una temperatura de fundición de más de 1.600 °C pueden cristalizar para conformar el material vitrocerámico de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo y/o  $\beta$ -espodumena, tal fundición a alta temperatura normalmente tiene que llevarse a cabo en tanques de fundición caros con diseño especial. Además, el comportamiento líquido de tal vidrio de alta temperatura de fundición normalmente requiere prensado y moldeado a temperaturas más altas.

45 Después, el vidrio fundido homogenizado, clarificado y térmicamente uniforme se conforma hasta dar las formas deseadas. Pueden usarse diversas formas, tales como fundida, moldeada, prensada, enrollada, flotante, y similares. En general, el vidrio debe conformarse a una viscosidad más baja que la viscosidad líquida (por tanto, una temperatura más alta que la temperatura líquida). Por ejemplo, se realiza el prensado. El vidrio se suministra en

50 primer lugar a moldes de alta temperatura y se conforma hasta dar artículos de vidrio con la forma, la textura superficial y la rugosidad superficial deseadas mediante el uso de un émbolo. Para obtener una rugosidad superficial baja y un contorno superficial preciso, se requieren émbolos de precisión para prensar los montones de vidrio cargados en los moldes. También se requiere que los émbolos no introduzcan óxidos absorbentes de IR u otros defectos sobre la superficie del artículo de vidrio si se requiere una alta transmisión de IR. Después, se retiran los

55 materiales moldeados de los moldes y se transfieren a un recocedor hasta retirar suficiente tensión en los materiales moldeados para procesamiento adicional cuando sea necesario y deseable. A continuación, se inspeccionan los materiales moldeados de vidrio enfriados y se analizan sus propiedades químicas y físicas para fines de control de calidad. La rugosidad y el contorno superficies pueden someterse a ensayo para el cumplimiento de las especificaciones del producto. Un experto en la materia puede usar de manera análoga otros métodos de

60 conformado convencionales.

Para producir el artículo vitrocerámico de la presente invención, los artículos de vidrio preparados de este modo se colocan en un horno de ceramizado para someterse al proceso de cristalización. El perfil temporal de temperatura del horno está deseablemente controlado y optimizado por programa para asegurar que los materiales moldeados

de vidrio y otros artículos de vidrio, tales como platos de vidrio y similares, se conformen hasta dar artículos vitrocerámicos que tengan una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante. Tal como se describe anteriormente, la composición de vidrio y el historial térmico durante el proceso de ceramizado determinan las fases cristalinas finales, su ensamblaje y tamaños de cristalito en el producto final. En general, los artículos de

vidrio se calientan primero hasta un intervalo de temperatura de nucleación  $T_n$  donde comienzan a formarse núcleos de cristal. Posteriormente, se calientan a una temperatura de ceramizado  $T_c$  máxima incluso más alta para obtener la cristalización de  $\beta$ -espodumena. A menudo se desea mantener los artículos a  $T_c$  durante un período de tiempo de manera que la cristalización alcance un grado deseado. Con el fin de obtener los artículos vitrocerámicos de la presente invención, la temperatura de nucleación  $T_n$  está entre 600-850 °C y la temperatura de ceramizado  $T_c$  máxima está entre 900-1.050 °C. Después del ceramizado, los artículos se dejan salir del horno de ceramizado y se enfrían a temperatura ambiente. Un experto en la materia puede ajustar la  $T_n$ ,  $T_c$  y el perfil temporal de temperatura del ciclo de ceramizado para adaptar las diferentes composiciones de vidrio dentro del intervalo descrito anteriormente. El artículo vitrocerámico de la presente invención puede presentar ventajosamente un aspecto blanco o de color opaco o translúcido. Se desea que el artículo vitrocerámico tenga un valor de claridad más alto del 89 % en el sistema colorimétrico CIELAB. En determinadas realizaciones, se prefiere un color blanco esencialmente opaco, que tiene valores colorimétricos,  $a^*$  y  $b^*$ , en el sistema de CIELAB entre -1,5 a 1.5.

Se ha descubierto que una gran ventaja del proceso de la presente invención es que la etapa (vi) puede completarse en menos de 1 hora para obtener el grado deseado de cristalización. En determinadas realizaciones, la etapa (vi) puede completarse en menos de 30 minutos. En otras realizaciones determinadas, la etapa (vi) puede completarse en menos de 20 minutos tal como aproximadamente 15 minutos. Por lo general, el total de la duración de las etapas (iv), (v) y (vi) pueden controlarse para que sean más cortas de 2 horas, en determinadas realizaciones más cortas de aproximadamente 90 minutos, en determinadas realizaciones más cortas de aproximadamente 60 minutos. Por lo tanto, el artículo vitrocerámico de la presente invención puede producirse a una temperatura relativamente baja y durante un período de tiempo relativamente más corto, conduciendo a una salida de alto volumen, y una economía mejorada.

El artículo vitrocerámico de la presente invención puede procesarse adicionalmente antes de su uso previsto final. Tal posprocesamiento incluye, pero sin limitación, el recubrimiento superficial o decoración con esmaltes.

Por ejemplo, el material vitrocerámico puede emplearse como placa de cocción, encimera y materiales de construcción, donde se solicitan sus propiedades. Para resumir adicionalmente, la presente invención tiene las siguientes ventajas:

La misma calidad de clarificación de vidrio (burbujas) obtenible mediante la clarificación de  $As_{23}$ , puede obtenerse de manera sorprendente mediante la clarificación de  $SnO_2$ . Se cree que el  $SnO_2$  en la cantidad usada en el proceso de fundición de vidrio y en el material de vidrio y vitrocerámico no es tóxico para las personas y para el medio ambiente.

El color blanco atractivo de la vitrocerámica de  $\beta$ -espodumena puede obtenerse mediante clarificación de  $As_2O_3$  y clarificación de  $SnO_2$ . Se sabe generalmente que el  $SnO$  es un agente reductor poderoso y puede generar coloraciones en los vidrios, lo cual no se hizo en la presente invención. Además, el uso de  $SnO_2$  en lugar de  $As_2O_3$  tiende a mejorar la blancura. El color blanco puede mejorarse adicionalmente mediante la adición de  $CeO_2$  al vidrio. El producto permite un nivel de claridad más alto del 89 % en el sistema colorimétrico CIELAB.

El vidrio para la vitrocerámica de la presente invención presenta una viscosidad de 300 poises a una temperatura más baja de 1.600 °C que produce una vitrocerámica con baja expansión térmica después del ceramizado. En consecuencia, puede fundirse por debajo de 1.600 °C. Esta viscosidad reducida puede obtenerse con un uso limitado de fundentes adicionales, tales como  $Na_2O$ ,  $K_2O$  o  $CaO$ , porque la adición de estos fundentes podría causar el aumento de la expansión térmica después del ceramizado.

Una velocidad de ceramizado alta para un volumen de producción alto: los diferentes procesos de ceramizado mencionados en la técnica anterior usan una temperatura de cristalización alta (más alta de 1.050 °C) y/o varias horas para el tratamiento de cristalización. Estas dos condiciones aumentan el coste del producto y/o limitan la productividad del proceso de fabricación. En la presente invención, el ciclo de ceramizado total del material que se desarrolla, puede reducirse hasta menos de 90 minutos en total (incluyendo la duración de la etapa nucleante, la duración de calentamiento desde la etapa nucleante hasta la etapa de ceramizado y la duración de la etapa de ceramizado) con una temperatura de cristalización de por debajo de aproximadamente 1.050 °C.

En la presente invención puede obtenerse una viscosidad en el líquido más alta de 2.000 poises. Esto facilita el conformado del vidrio precursor del artículo vitrocerámico de la presente invención. En determinadas realizaciones, la composición no comprende  $ZrO_2$  con el fin de facilitar la fundición del vidrio.

Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran adicionalmente la presente invención. Sin embargo, debe entenderse que son para fines ilustrativos solo. Por lo tanto, la presente invención, tal como se reivindica, no se interpretará que está limitada a estos ejemplos.

## Ejemplos

Todos los vidrios ejemplares desglosados en las TABLAS I y II a continuación se fundieron con 1.000 g totales de materias primas introducidas en un crisol de platino. Después, se colocó el crisol en un horno precalentado a

5 1.400 °C. Se usó el siguiente ciclo de fundición:

- 120 min desde 1.400 °C hasta 1.580 °C; y
- 300 min a 1.580 °C.

10 Después, se enrolló hasta un espesor de 4 mm, se recoció 1 hora a 600 °C y se ceramizó en un horno estático con el siguiente ciclo de ceramizado:

- láminas de vidrio introducidas en un horno a 500 °C;
- 5 min hasta 660 °C;
- 15 - 40 min desde 660 °C hasta 820 °C;
- desnivel de calentamiento desde 820 °C hasta la temperatura de cristalización a 6 °/min; y
- 15 min a una temperatura de cristalización (entre 930 °C y 1.150 °C).

La temperatura de cristalización varió con la composición de lote.

20 Para la evaluación del efecto de clarificación de diversos agentes clarificantes, se recontó el número de semillas en los vidrios después del recocido. El siguiente experimento demuestra el interés del óxido de estaño como agente clarificante:

25 Se fundió una misma composición de vidrio de base con diferentes agentes clarificantes en los lotes A-F, tal como se indica en la TABLA I a continuación para someter a ensayo la eficacia de una serie de agentes clarificantes. Esta composición de base consistió en el 20 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,6 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 4,3 % de  $\text{TiO}_2$ , 1,8 % de  $\text{MgO}$ , 2,2 % de  $\text{ZnO}$ , 4 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 2 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y el resto de  $\text{SiO}_2$ . La tabla a continuación incluye el número de semillas por  $\text{cm}^3$  obtenidas para diferentes elementos clarificantes. Se estima que todos los resultados más bajos de

30 aproximadamente 50 semillas por  $\text{cm}^3$ , obtenidos con procesos de laboratorio, pueden permitir obtener una calidad satisfactoria en condiciones industriales.

TABLA I

Lote	Agente clarificante		Número de semillas ( $\text{cm}^3$ )
	Agente	Cantidad (%)	
A	Ninguno	--	882
B	$\text{As}_2\text{O}_3$	0,8	7
C	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	1,6	3
D	$\text{CeO}_2$	1	403
E	$\text{SnO}_2$	0,5	32
F	$\text{SnO}_2$	1	8

35 Las diferentes composiciones mencionadas en la técnica anterior generalmente usan  $\text{As}_2\text{O}_3$  o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como agente clarificante. Para la presente invención, estos ensayos muestran claramente que se obtuvieron resultados similares mediante el uso de  $\text{SnO}_2$  como agente clarificante. Estos resultados también muestran que el óxido de cerio solo no es eficaz para el efecto de clarificación deseado. Las propiedades físicas se han medido antes o después del ceramizado tal como la viscosidad del vidrio verde, el coeficiente de expansión térmica y el color de los materiales

40 ceramizados. Los principales resultados se incluyeron en la siguiente TABLA II. El color se mide en reflejo con el iluminante D65 - observador de 10 °. Se observa desvitrificación después de 17 h de tratamiento isotérmico. Los cristales aparecen en viscosidades más altas del valor máximo del intervalo de viscosidad dado en la siguiente tabla. No puede observarse ningún cristal en una viscosidad más baja del valor mínimo.

TABLA II

N.º de ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composición (% en peso)									
SiO <sub>2</sub> (diferencia)	65,6	61,6	62,1	63,85	61,6	60,6	64,35	63,85	60,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Li <sub>2</sub> O	3,6	3,6	4,1	3,85	3,6	3,6	3,85	3,85	3,6
TiO <sub>2</sub>	4,3	4,3	4,3	4,3	2,6	4,3	4,3	4,3	4,3
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	1,7	0	0	0	0
MgO	1,8	1,8	1,8	2,3	1,8	1,8	2,8	4,5	1,8
ZnO	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	0	2,2
SnO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	4	2	0	4	4	0	0	4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	3	3	2	2	2	3	2
Na <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	1
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CeO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0,5	0	0	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600
Antes del ceramizado									
Temperatura a 300 poises (°C)	1.575	1.540				<1.540	1.520		<1.540
Vis. desv. (x10 <sup>3</sup> poises)	6-8	5,5-9			4-7	2,5-3,5	5-7		
Después del ceramizado									
Temp. de crist. (°C)	1.050	960	960	990	1.020	930	990	960	960
CTE (25-700 °C) (x10 <sup>-6</sup> °C)	<13	15,9	17,2	15,5	14	16,4	14,9	<18	20,5
L*	91,2	93,1	92,7	92,61	92	92,9	91,4	93,0	92,35
a*	-0,56	-0,25	-0,1	-0,27		-0,23	-0,35	0,4	-0,7
b*	-0,27	0,66	0,69	0,61		0,37	0,44	1,7	0,5

TABLA II (continuación)

N.º de ejemplo	10	11	12	13	14	15	16	17
Composición (% en peso)								
SiO <sub>2</sub> (diferencia)	59,6	59,6	57,6	64,6	55,6	65	69	65,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	20	20	20	20	22,55	20	20
Li <sub>2</sub> O	3,6	3,6	3,6	4,1	3,6	3,73	3,45	3,6
TiO <sub>2</sub>	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	2,8	2,6	4,3
ZrO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	1,55	1,7	0
MgO	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,3	1,2	1,8
ZnO	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	0	1,7	2,2
SnO <sub>2</sub>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	4	8	1	8	1,35	0	0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2	2	1	4	0	0	2
Na <sub>2</sub> O	0	1	0	1	0	0,5	0,2	0
K <sub>2</sub> O	0	1	0	0	0	0,75	0,2	0
CeO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
BaO							0,8	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 3000
Antes del ceramizado								
Temperatura a 300 poises (°C)	1.520	<1.540	1.540		1.495	1.615	1.640	
Vis. desv. (x10 <sup>3</sup> poises)	4-6					≈ 10	≈ 5	
Después del ceramizado								
Temp. de crist. (°C) - Tiempo de crist. (min)	930	990	910	990	890	1.150 - 120	1.070 - 120	990
CTE (25-700 °C) (x10 <sup>-7</sup> /°C)	22,7	27,3	27,2		31,3	14,1	9	
L*	93,3	90,6	92,5	82,4	92,8	93,7	88,4	66,6
a*	-0,38	-0,9	-0,4	-1,1	-0,7	0,18	0,0	-0,85
b*	0,18	-1,3	0,3	-5,6	0,2	2,7	0,26	-9,97

Los Ejemplos 1 a 7, 9-12 pertenecen a la invención. Muestran una viscosidad baja (300 poises una temperatura por debajo de 1.600 °C). A pesar de esta viscosidad baja, la viscosidad en el líquido se mantiene lo suficientemente alta como para tener un comportamiento de conformado adecuado.

- 5 La temperatura máxima de ceramizado es de hasta 1.050 °C. Los tiempos de ceramizado son más bajos de 90 min y las expansiones son más bajas de  $30 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ .

Los Ejemplos 8, 13 a 17 no pertenecen a la invención. Los presentes inventores han descubierto que: - se desea que la suma total de  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  sea más baja de aproximadamente el 11 % en peso. El Ejemplo 14 indica que un total de  $[\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$  más alto del 11 % tiende a generar un material después del ceramizado con un CTE más alto que  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{K}$ ; Además, también se desea que el total de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  sea menos de aproximadamente el 3 % en peso. Se prefiere adicionalmente que el total de  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  sea menos de aproximadamente el 9 %, y un total de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  menos de aproximadamente el 2 % en peso. Se prefiere incluso más que el total de  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  sea menos de aproximadamente el 9 %, y un total de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  menos de aproximadamente el 2 % en peso, tal como se indica más arriba, con el fin de obtener un CTE bajo en el material vitrocerámico final. - Se desea que la suma total de  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$  sea más alta de aproximadamente el 1,5 % en peso. Los Ejemplos 15 y 16 indican que una suma total de  $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3$  de menos del 1,5 % en peso tiende a conllevar a un punto de fundición de vidrio más alto que aproximadamente 1.600 °C; - se desea que la relación de la suma total de  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  respecto a la suma de

$$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3, \text{ i.e., } \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5},$$

sea más baja de 0,5. El Ejemplo 13 indica que si la relación es más alta de igual a aproximadamente 0,5 puede conducir a una claridad más baja del 89 %. - se desea que la cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sea más baja de aproximadamente 900 ppm. Una cantidad de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  más alta de la que tiende a conducir a una claridad más baja de aproximadamente el 89 %, tal como sugiere el Ejemplo 17.

Será evidente para los expertos en la materia que pueden hacerse diversas modificaciones y alteraciones a la presente invención sin apartarse del alcance de la invención. Por lo tanto, se pretende que la presente invención cubra las modificaciones y variaciones de la presente invención siempre que entren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

# REIVINDICACIONES

1. Un material vitrocerámico que tiene una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante, un CTE de 25 a 700 °C de  $10\text{-}30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , ventajosamente  $10\text{-}25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , más ventajosamente  $10\text{-}20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , y una composición, en peso de la composición total, que comprende el 55-68 % de  $\text{SiO}_2$ ; 18-24 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,3-4,1 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 1,5-4,0 % de  $\text{ZnO}$ ; 1,5-5,0 % de  $\text{MgO}$ ; 2-5 % de  $\text{TiO}_2$ ; 0-2 % de  $\text{ZrO}_2$ ; 0-5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 0-8 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0-2 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0-2 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ; esencialmente libre de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , y que comprende el 0,3-1,2 % de  $\text{SnO}_2$ , ventajosamente el 0,3-0,8 %, y el 0-1 % de  $\text{CuO}_2$  como agente clarificante, donde: el total de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  es al menos el 1,5 % en peso, el total de  $\text{MgO}$  y  $\text{ZnO}$  es al menos el 3,5 % en peso, el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 3,0 % en peso, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 11 % en peso, la relación en peso de la suma total de  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  respecto a la suma total de  $\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3 \left( \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5} \right)$  es de menos de 0,5; ventajosamente el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 9 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 2 % en peso; y más ventajosamente, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 7 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 1 % en peso.
  2. El material vitrocerámico según la reivindicación 1, que tiene una claridad  $L^*$  más alta del 89 %.
  3. El material vitrocerámico según la reivindicación 1 o reivindicación 2, que es opaco y esencialmente blanco.
  4. El material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un total de  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  más alto que o igual al 2 % en peso.
  5. El material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las cantidades de menos de 900 ppm en peso, ventajosamente menos de 500 ppm.
  6. El material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende más del 85 % de soluciones sólidas de  $\beta$ -espodumena y  $\beta$ -cuarzo entre todas las fases cristalinas.
  7. El material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende el 3,5-4,1 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$ .
  8. Un artículo vitrocerámico fabricado de material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
  9. El artículo vitrocerámico según la reivindicación 8 que es una placa de cocción o un utensilio de cocina.
  10. Un proceso para la fabricación de artículos vitrocerámicos, que comprende las siguientes etapas:
    - (i) mezclar las materias primas en cantidades tales que, tras la fundición de las mismas, se produce un vidrio de una composición en peso de la composición de vidrio total, que comprende el 55-68 % de  $\text{SiO}_2$ ; 18-24 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3,3-4,1 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ ; 1,5-4,0 % de  $\text{ZnO}$ ; 1,5-5,0 % de  $\text{MgO}$ ; 2-5 % de  $\text{TiO}_2$ ; 0-2 % de  $\text{ZrO}_2$ ; 0-5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 0-8 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0-2 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0-2 % de  $\text{K}_2\text{O}$ ; esencialmente libre de  $\text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y que comprende el 0,3-1,2 % de  $\text{SnO}_2$ , ventajosamente el 0,3-0,8 % de  $\text{SnO}_2$ , y el 0-1 % de  $\text{CuO}_2$  como agente clarificante; donde: el total de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  es al menos el 1,5 % en peso, el total de  $\text{MgO}$  y  $\text{ZnO}$  es al menos el 3,5 % en peso, el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 3,0 % en peso, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 11 % en peso, la relación en peso de la suma total de  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  respecto a la suma total de  $\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3 \left( \frac{\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5} \right)$  es de menos de 0,5; ventajosamente el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 9 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 2 % en peso; y más ventajosamente, el total de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 7 % en peso y el total de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$  es menos del 1 % en peso;
    - (ii) fundir la mezcla de materias primas de la etapa (i) a una temperatura de por debajo de aproximadamente 1.600 °C hasta dar un vidrio fundido seguido de clarificación y homogenización del mismo;
    - (iii) conformar el vidrio fundido de la etapa (ii) hasta dar artículos de vidrio;
    - (iv) calentar los artículos de vidrio hasta un intervalo de temperatura de nucleación de entre 600 y 850 °C durante al menos 15 minutos;
    - (v) calentar los artículos hasta una temperatura de ceramizado  $T_c$  de entre 900 y 1.050 °C;
    - (vi) mantener el artículo de vidrio a la temperatura de ceramizado durante un período de tiempo de más de 10 minutos; y
    - (vii) enfriar los artículos a temperatura ambiente;
- por lo que se produce un artículo vitrocerámico que comprende una solución sólida de  $\beta$ -espodumena como fase cristalina predominante.

11. El proceso según la reivindicación 10, donde en la etapa (ii), la mezcla de las materias primas se funde a una temperatura de hasta aproximadamente 1.550 °C.
12. El proceso según la reivindicación 10 u 11, donde en la etapa (i), las materias primas mezcladas son tales que el vidrio fundido comprende un total de  $B_2O_3$  y  $P_2O_5$  más alto que o igual al 2 % en peso de la composición total final.
13. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, donde en la etapa (v), la temperatura  $T_c$  está entre aproximadamente 930-1.050 °C.
14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, donde la duración de la etapa (vi) es menos de 1 hora.
15. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10-14, donde el total de duración de las etapas (iv), (v) y (vi) es más corta de 2 horas, ventajosamente más corta de 90 minutos.