

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 914**

51 Int. Cl.:

C03C 10/00	(2006.01)
C03C 3/087	(2006.01)
C03C 3/095	(2006.01)
C03C 3/097	(2006.01)
C03B 27/012	(2006.01)
F24C 15/10	(2006.01)
H05B 3/74	(2006.01)
C03C 8/02	(2006.01)
C03C 8/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2009 PCT/EP2009/006683**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.04.2010 WO10040443**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2009 E 09778544 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2349942**

54 Título: **Superficie de cocción transparente, teñida, con capacidad de indicación de color mejorada y procedimiento para la producción de tal superficie de cocción**

30 Prioridad:

07.10.2008 DE 102008050263

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2020

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (100.0%)
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE**

72 Inventor/es:

**SIEBERS, FRIEDRICH;
SCHIFFNER, ULRICH;
SCHMIDBAUER, WOLFGANG y
SCHÖNBERGER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 761 914 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

Superficie de cocción transparente, teñida, con capacidad de indicación de color mejorada y procedimiento para la producción de tal superficie de cocción

5 La invención se refiere a una superficie de cocción transparente, teñida, con capacidad de indicación de color mejorada, constituida por una vitrocerámica con cristales mixtos de alto cuarzo como fase cristalina predominante, así como a un procedimiento para su producción.

10 Cocinas con una placa vitrocerámica como superficie de cocción son estado de la técnica común. Tales placas vitrocerámicas se presentan habitualmente como placas planas o presentan conformación tridimensional. Las vitrocerámicas con cristales mixtos de alto cuarzo como fase cristalina predominante se producen a partir de vidrios de silicato de litio y aluminio cristalizables.

La producción de estas vitrocerámicas se efectúa en varias etapas.

15 En la producción a gran escala de vitrocerámica, en primer lugar se funde el vidrio de partida cristalizante, constituido por una mezcla de pedazos y materias primas mezcladas pulverulentas a temperaturas entre 1500 y 1650°C. En la fusión se emplea típicamente óxido de arsénico y/o antimonio como agente de refinado. Estos agentes de refinado son compatibles con las propiedades de vitrocerámica requeridas, y conducen a buenas calidades de burbujas de la fusión. También si estas sustancias están integradas en la estructura vítrea, éstas son desfavorables bajo aspectos de seguridad y protección medioambiental. De este modo, en la obtención, elaboración de materias primas, y debido a la evaporación en la fusión, se recurre a medidas de seguridad especiales.

20 Recientemente se describe en especial el empleo de SnO₂ como agente de refinado inofensivo. Para obtener buenas calidades de burbujas, a temperaturas de fusión convencionales (como máximo aproximadamente 1680°C), además de SnO₂ se emplean preferentemente compuestos de halógeno como agentes de refinado adicionales. De este modo, en las solicitudes japonesas JP 11 100 229 A y JP 11 100 230 A se describe el empleo de 0,1 - 2 % en peso de SnO₂ y 0 - 1 % en peso de Cl. Según estos documentos, el teñido se consigue mediante adición de V₂O₅ como único agente de teñido.

25 Del mismo modo se da a conocer la adición de 0,05 - 1 % en peso de flúor (US 2007 0004578 A1) y 0,01 - 1 % en peso de bromo (US 2008 0026927 A1) para el apoyo del refinado con SnO₂. También en estos documentos se describen temperaturas de refinado por debajo de 1700°C. El agente de teñido principal es V₂O₅. La adición de halógenos es desfavorable, ya que éstos se evaporan en gran medida a la temperatura de fusión, y en este caso forman compuestos tóxicos, como por ejemplo HF.

30 El empleo de SnO₂ en combinación con refinado a altas temperaturas por encima de 1700°C para la consecución de buenas calidades de burbujas se describe en el documento DE 199 39 787 A1. No obstante, este documento no da referencia sobre la consecución de una buena capacidad de indicación en el intervalo de longitudes de onda a partir de 450 nm.

35 Tras la fusión y el refinado, el vidrio experimenta habitualmente una conformación en caliente mediante laminado, o recientemente flotación, para producir placas. Para una producción económica se desea por una parte una baja temperatura de fusión y una baja temperatura de elaboración V_A, por otra parte, el vidrio no debe mostrar desvitrificación en la conformación. Es decir, no se deben formar cristales interferentes que reduzcan la resistencia en los vidrios de partida y las vitrocerámicas producidas a partir de los mismos. Ya que la conformación tiene lugar en la proximidad de la temperatura de elaboración V_A (viscosidad 10⁴ dPas) del vidrio, se debe garantizar que la temperatura de desvitrificación superior de la fusión se sitúe en la proximidad, y convenientemente bajo la temperatura de elaboración, para evitar la formación de cristales interferentes. A continuación se transforma el vidrio de partida en los artículos vitrocerámicos mediante cristalización controlada. Esta ceramización se efectúa en un proceso de temperatura de dos etapas, en el que se generan gérmenes, habitualmente a partir de cristales mixtos de ZrO₂/TiO₂ mediante nucleación a una temperatura entre 680 y 800°C. También SnO₂ puede participar en la nucleación. En el caso de aumento de temperatura subsiguiente, los cristales mixtos de alto cuarzo crecen sobre estos gérmenes. Las velocidades de crecimiento cristalino elevadas que son deseables para una ceramización rentable, rápida, se alcanzan a temperaturas de 850 a 950°C. A esta temperatura de producción máxima se homogeneiza la estructura de la vitrocerámica y se ajustan las propiedades ópticas, físicas y químicas de la vitrocerámica. En caso deseado, los cristales mixtos de alto cuarzo se pueden transformar aún en cristales mixtos de keatita a continuación. La transformación de cristales mixtos de keatita se efectúa con un aumento de temperatura en el intervalo de aproximadamente 950 a 1200°C. Con la transición de cristales mixtos de alto cuarzo a cristales mixtos de keatita aumenta el coeficiente de dilatación térmico de la vitrocerámica, y se reduce la transparencia debido a la dispersión lumínica que acompaña al aumento de los cristales. Por lo tanto, por regla general, las vitrocerámicas con cristales

mixtos de keatita como fase principal son translúcidas u opacas, y la dispersión lumínica vinculada a las mismas influye negativamente sobre la capacidad de indicación.

5 Una propiedad clave de estas vitrocerámicas con cristales mixtos de alto cuarzo como fase cristalina principal es la productibilidad de materiales que disponen de un bajo coeficiente de dilatación térmico de $< 0,5 \times 10^{-6}/K$ en el intervalo de temperatura ambiente a 700°C y por encima de ésta. Debido a la baja dilatación térmica, estas vitrocerámicas poseen una excelente resistencia a diferencia de temperaturas y estabilidad en el cambio de temperaturas.

En la aplicación como superficie de cocina, debido a los requisitos del empleo práctico, el desarrollo técnico ha conducido a requerimientos muy específicos, parcialmente opuestos, en la transmisión.

10 Para impedir la molesta visión a través de los elementos de construcción técnicos bajo la superficie de cocción de vitrocerámica y para evitar el deslumbramiento debido a cuerpos de calefacción radiante, en especial cuerpos de calefacción halógenos claros, las superficies de cocción de vitrocerámica están limitadas en su transmisión lumínica. Por otra parte, durante el funcionamiento, también en el caso de bajo rendimiento, los cuerpos de calefacción radiantes serán convenientemente identificables. También para la capacidad de indicación es necesaria una cierta transmisión lumínica, ya que los diodos emisores de luz rojos habituales se instalan por debajo de la placa de cocción. Para 15 satisfacer estos requisitos, las superficies de cocción de vitrocerámica están ajustadas habitualmente a valores de transmisión lumínica de 0,5 a 2,5 %. Esto se consigue mediante adiciones de elementos colorantes. Las superficies de cocción vitrocerámicas parecen entonces negras en la visión superior, independientemente del elemento de color empleado debido a la baja transmisión lumínica, en la visión a través casi siempre rojas, rojas violáceas o marrones anaranjadas, según elementos colorantes empleados.

20 Los indicadores de color están constituidos por componentes electrónicos que emiten luz, generalmente diodos emisores de luz, que se instalan por debajo de la superficie de cocción. Éstos son deseables para la comodidad de mando y el funcionamiento seguro. A modo de ejemplo, la actual potencia de calefacción o el calor residual de las diferentes zonas de cocción se indican ópticamente. La indicación del calor residual es importante para el manejo seguro cuando los cuerpos de calefacción no irradian o cuando no se puede identificar que la superficie de cocción 25 esté caliente, como en superficies de cocción calentadas por inducción. Los diodos emisores de luz rojos habituales irradian a longitudes de onda alrededor de 630 nm. Para mejorar la comodidad de mando y las funciones técnicas, pero también para abrir una posibilidad de diferenciación sobre el diseño para los fabricantes de electrodomésticos, además de los indicadores rojos habituales se desean también indicadores de otros colores.

En infrarrojo es deseable una transmisión de la superficie de cocción de 45 - 85 %.

30 Una transmisión elevada en infrarrojo es ventajosa, ya que la radiación incide directamente en el fondo de la cacerola, se absorbe en éste, y de este modo se consigue una cocción rápida. En el caso de transmisión muy elevada, el entorno de la superficie de cocción se puede calentar muy intensamente en el caso de manejo erróneo, por ejemplo en el caso de zona de cocción de libre radiación debido a una cacerola desplazada.

35 Un tipo temprano de superficies de cocción vitrocerámicas, conocido bajo el nombre Ceran Color®, producido por SCHOTT AG, poseía buena capacidad de indicación de color. Ceran Color® está teñido mediante adiciones de NiO, CoO, Fe₂O₃ y MnO, y refinado mediante Sb₂O₃. Mediante esta combinación de óxido de color se ajusta una transmisión lumínica típicamente de 1,2 % para superficies de cocción con grosor habitual de 4 mm. La transmisión en el intervalo de 380 nm a 500 nm asciende a 0,1 – 2,8 %, según longitud de onda. En el caso de una longitud de onda habitual para diodos emisores de luz de 630 nm, la transmisión asciende aproximadamente a 6 %. En este tipo temprano de 40 superficies de cocción vitrocerámicas es desfavorable que los óxidos de color empleados absorben también muy intensamente en infrarrojo. La transmisión IR a 1600 nm asciende a menos de 20 %. De este modo se reduce la velocidad de cocción. La curva de transmisión de Ceran Color® se representa en el libro "Low Thermal Expansion Glass Ceramics", Editor Hans Bach, Editorial Springer Berlin Heidelberg 1995, en la página 66 (ISBN 3-540-58598-2). La composición se indica en el libro "Glass-Ceamic Technology", Wolfram Höland y George Beall, The American 45 Ceramic Society 2002 en las Tablas 2 - 7.

En superficies de cocción más recientes, más desarrolladas, generalmente se emplea V₂O₅ para la coloración, ya que éste posee la propiedad especial de absorber en la zona de luz visible y permitir una transmisión elevada en la zona de radiación infrarroja.

50 La coloración mediante V₂O₅ se presenta como proceso bastante complejo. Como se mostró en investigaciones anteriores (DE 19939787 C2), para la transformación de óxido de vanadio en el estado de color es condición un proceso redox. En el vidrio de partida cristalizable, el V₂O₅ se tiñe relativamente poco y conduce a un tono de color ligeramente verdoso. En la ceramización tiene lugar el proceso redox, se reduce el vanadio y se oxida el reactivo redox. El agente de refinado actúa como reactivo redox primario. Esto se mostró mediante investigaciones de

Mössbauer en composiciones refinadas con Sb y Sn. En la ceramización, una parte de Sb^{3+} , o bien Sn^{2+} , en el vidrio de partida se transforma en el grado de oxidación superior Sb^{5+} , o bien Sn^{4+} . Se supone que el vanadio en grado de oxidación más reducido que V^{4+} o V^{3+} se incorpora en el cristal de nucleación, y se tiñe intensivamente en el mismo mediante reacciones de transferencia de carga de electrones. Como otro reactivo redox, también TiO_2 puede intensificar la coloración mediante óxido de vanadio. Además del tipo y cantidad de reactivo redox en el vidrio de partida, también el estado redox que se ajusta en el vidrio en el caso de fusión tiene una influencia. Una baja presión parcial de oxígeno $p\text{O}_2$ (fusión de ajuste reductor), por ejemplo mediante altas temperaturas de fusión, intensifica el efecto de color de óxido de vanadio. Las condiciones de ceramización tienen otra influencia sobre el efecto de color de óxido de vanadio. Altas temperaturas de ceramización y tiempos de ceramización más largos conducen en especial a una coloración más intensa.

El especialista utilizará las relaciones descritas en la coloración mediante V_2O_5 para ajustar el desarrollo de transmisión deseado mediante una determinada composición de vidrio, determinados ajustes redox de $p\text{O}_2$ en la fusión y las condiciones de ceramización. No obstante, hasta la fecha no era posible lograr todos los requisitos, como transmisión lumínica conforme a las especificaciones, transmisión IR elevada, así como capacidad de indicación para diodos emisores de luz rojos estándar junto con la capacidad de indicación mejorada deseada para indicadores lumínicos de otro color. La forma de las bandas de absorción de óxido de vanadio, y con ella la transmisión en la zona de luz visible en el intervalo de longitud de onda total mayor que 450 nm hasta el límite superior de 750 nm no se pudo adaptar a transmisiones más elevadas.

Son ejemplos de tales tipos de superficies de cocción de vitrocerámica teñidas con V_2O_5 el Ceran Hightrans® refinado con Sb_2O_3 y el Ceran Suprema® refinado con SnO_2 , que se producen por la firma SCHOTT AG. Las curvas de transmisión de ambas vitrocerámicas se dan a conocer en el libro "Low Thermal Expansion Glass Ceramics", segunda edición, Editor Hans Bach, Dieter Krause, Editorial Springer Berlin Heidelberg 2005, en la página 63 (ISBN 3-540-24111-6).

El valor de transmisión de 0,1 % no se alcanza en las citadas superficies de cocción vitrocerámicas y en otras superficies de cocción vitrocerámicas que se encuentran en el mercado en las longitudes de onda de color, en especial indicadores azules y verdes, importantes para la visibilidad, de aproximadamente 450 - 550 nm. Estas superficies de cocción vitrocerámicas cumplen otros requisitos esenciales en la transmisión: alta transmisión infrarroja para altas velocidades de cocción, transmisión conforme a la especificación para diodos emisores de luz rojos estándar a aproximadamente 630 nm y una transmisión lumínica alrededor de 1,5 %.

Para solucionar este inconveniente, la solicitud de patente europea EP 1465460 A2 da a conocer una superficie de cocción vitrocerámica que, medido en el sistema de color CIE, con luz normalizada C, posee un valor Y (brillo) de 2,5-15, con un grosor de 3 mm. Las denominaciones "brillo" y transmisión lumínica corresponden a magnitudes de medición similares. El valor Y es idéntico al valor de transmisión lumínica medido según la norma DIN 5033. Con esta transmisión lumínica se obtienen indicadores mejorados para diodos emisores de luz azules y verdes. Las composiciones dadas a conocer están refinadas con As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , parcialmente en combinación con SnO_2 . La coloración se efectúa mediante V_2O_5 . En el ejemplo comparativo se demuestra que, con una transmisión lumínica de 1,9 %, la capacidad de indicación para diodos emisores de luz azules y verdes es insuficiente con las composiciones de material indicadas. No obstante, los valores elevados de transmisión lumínica reivindicados, de al menos 2,5 % y preferentemente más elevados, son desfavorables respecto a la cobertura de los componentes electrónicos por debajo de la superficie de cocción. Además se reduce la apariencia negra estética de la superficie de cocción en visión superior.

Es tarea de la invención poner a disposición superficies de cocción transparentes, teñidas, con capacidad de indicación de color mejorada, así como un procedimiento para su producción, estando constituidas las superficies de cocción por una vitrocerámica con cristales mixtos de alto cuarzo como fase cristalina predominante, no conteniendo de ninguno de los agentes de refinado químicos óxido de arsénico y/u óxido de antimonio excepto trazas inevitables, y siendo apropiados para una producción económica y ecológica. Además, para una producción rentable, los vidrios de partida debían ser convenientemente fusibles y refinables, disponer de una alta estabilidad de desvitrificación y ser ceramizables en tiempos cortos. Las superficies de cocción según la invención deben cumplir todos los demás requisitos que se plantean, como por ejemplo: estabilidad química, aptitud para carga por temperatura y alta aptitud para carga por temperatura/tiempo respecto a modificaciones de sus propiedades (como por ejemplo dilatación térmica, transmisión, desarrollo de tensiones).

Estas tareas se solucionan mediante una superficie de cocción según la reivindicación 1 y mediante un procedimiento según la reivindicación 7.

Las superficies de cocción teñidas disponen de valores de transmisión mayores que 0,1 % en la zona de luz visible en el intervalo de longitud de onda total mayor que 450 nm, una transmisión lumínica en la zona visible de 0,8-2,5 % y una transmisión en infrarrojo a 1600 nm de 45 - 85 %.

5 Mediante la transmisión lumínica de 0,8 - 2,5 % según la invención se asegura que la visión a través interferente sobre los elementos de construcción técnicos se impide bajo la superficie de cocción de vitrocerámica, y se garantiza la apariencia negra estética en la visión superior. Los cuerpos de calefacción radiantes son visibles en el funcionamiento, y son convenientemente identificables indicadores de diodos emisores de luz rojos habituales. Mediante la transmisión de más de 0,1 % en la zona de luz visible en el intervalo de longitud de onda total mayor que 450 nm, también son convenientemente identificables indicadores de otro color. Ante la potencia lumínica de diodos emisores de luz comerciales, azules, verdes, amarillos o naranja, este valor de transmisión es suficiente y representa una clara mejora frente al estado de la técnica. En especial se mejora claramente la indicación con colores azules y verdes. Los indicadores con luz blanca se falsean menos desde el punto de vista del color mediante el desarrollo de transmisión en el intervalo de longitud de onda total mayor que 450 nm. Por debajo de 350 nm, en la zona de ultravioleta, los bajos valores de transmisión, claramente de menos de 0,01 % de las superficies de cocción de vitrocerámica conocidas, se aseguran también con la superficie de cocción según la invención. El bloqueo de luz UV es ventajoso para la protección de componentes orgánicos, como por ejemplo pegamentos, en los elementos de inserción técnicos bajo la superficie de cocción, así como a modo de protección en la cocción, si se emplean diodos emisores de luz azules con proporción de radiación ultravioleta para la indicación. Mediante la transmisión infrarroja ajustada de 45 - 85 %, medida a 1600 nm, se consiguen los requisitos de velocidad de cocción elevada y protección ante calentamiento inapropiado del entorno de la superficie de cocción. Ya que los valores de transmisión y transmisión lumínica según la invención son decisivos para la función de la superficie de cocción, éstos se consideran independientemente del grosor de la superficie de cocción, que se sitúa habitualmente entre 2,5 y 6 mm. Grosos menores son desfavorables respecto a la resistencia, y grosos mayores son poco rentables, ya que requieren más material y reducen la velocidad de ceramización. En la mayor parte de los casos, el grosor de la superficie de cocción se sitúa aproximadamente en 4 mm. Por lo tanto, los valores de transmisión indicados para superficies de cocción comerciales y en los ejemplos de realización se refieren a este grosor, si no se indica lo contrario. Si la superficie de cocción se produce a través de moldeo con rodillos, el lado inferior está provisto generalmente de nudos para proteger ésta de daños que reducen la resistencia en la producción. El lado inferior de las superficies de cocción en la zona de indicadores de color se alisa frecuentemente con polímero orgánico transparente para evitar una distorsión óptica debida a los nudos. En superficies de cocción con lado inferior liso sin nudos, los indicadores de color no están distorsionados, y son perceptibles con más luminosidad.

Para asegurar los requisitos en aptitud para carga por temperatura, las superficies de cocción según la invención disponen de bajos coeficientes de dilatación térmica de menos de $1 \cdot 10^{-6}/K$, preferentemente de $(0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}/K$.

35 Por lo tanto, las superficies de cocción transparentes, teñidas, según la invención, se distinguen por una composición sin empleo de óxido de arsénico y antimonio como agente de refinado, y por lo tanto están técnicamente exentas de estos componentes desfavorables bajo aspectos de seguridad y protección medioambiental. Estos compuestos se presentan habitualmente como impurezas en contenidos de menos de 500 ppm.

40 El procedimiento para la producción de una superficie de cocción transparente, teñida, según la invención, con capacidad de indicación de color mejorada, se distingue por que forma una vitrocerámica con cristal mixto de alto cuarzo como fase cristalina predominante, y por que se prescinde de los agentes de depuración química óxido de arsénico y antimonio excepto impurezas inevitables, y la superficie de cocción se ajusta a valores de transmisión de más de 0,1 % en la zona de luz visible en el intervalo de longitudes de onda mayor que 450 nm, una transmisión lumínica en la zona visible de 0,8 a 2,5 % y una transmisión en infrarrojo a 1600 nm de 45 a 85 %.

45 Para poder mejorar la calidad de burbujas, además del SnO₂ empleado se pueden emplear adicionalmente otros aditivos de refinado, como por ejemplo CeO₂, compuestos de sulfato, compuestos de halogenuro. Sus contenidos están limitados habitualmente a cantidades hasta 1 % en peso. En la producción de superficies de cocción se desean como buenas calidades de burbujas aquellas con índices de burbujas de menos de 10, preferentemente menos de 5 burbujas/kg de vidrio (referido a tamaños de burbuja mayores que 0,1 mm).

La transmisión de la superficie de cocción se ajusta preferentemente a valores de

50 > 0,15 % a 450 nm
> 0,15 % a 500 nm
> 0,25 % a 550 nm
3 - 9 % a 630 nm
50 - 80 % a 1600 nm
55 y una transmisión lumínica en la zona visible de 1,0 - 2,0 %.

ES 2 761 914 T3

5 Con estos valores se mejora adicionalmente la capacidad de indicación de color, y se optimizan adicionalmente los diferentes requisitos en el desarrollo de transmisión. Se consigue una cobertura mejorada adicionalmente de los elementos de inserción técnicos por debajo de la vitrocerámica de la superficie de cocción y un aspecto negro especialmente estético en luz incidente si la transmisión lumínica asciende a menos de 1,7 %. Valores de transmisión de la superficie de cocción a 630 nm de 3 a 9 % corresponden a los valores de tolerancia de superficies de cocción comerciales. Es ventajoso ajustar estos valores para que la apariencia de los indicadores LED rojos de uso común permanezca inalterada también en la superficie de cocción según la invención.

Además se mejora la capacidad de indicación si en la realización preferente se ajusta la transmisión de la superficie de cocción a valores de

- 10 > 0,10 % a 400 nm
 > 0,15 % a 450 nm
 > 0,25 % a 500 nm
 > 0,30 % a 550 nm
 3 - 9 % a 630 nm
 15 50 - 80 % a 1600 nm
 y una transmisión lumínica en la zona visible de 1,0 - 1,7 %.

La superficie de cocción según la invención posee una composición de vitrocerámica que, en % en peso sobre la base de óxido, está constituida esencialmente por:

Li ₂ O	3,0 - 4,2
∑ Na ₂ O+K ₂ O	0,2 - 1,5
MgO	0 - 1,5
∑ 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
∑ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂	3,8 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,06
Fe ₂ O ₃	0,03 - 0,2,

con la condición:

- 20 $1 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 8$.

25 El concepto "constituido esencialmente por" significa que los componentes indicados deben ascender al menos a 96 %, generalmente 98 % de la composición total. Una variedad de elementos, como por ejemplo F, Cl, los álcalis Rb, Cs, o elementos como Hf, son impurezas habituales en las materias primas de mezcla empleadas a gran escala. Otros compuestos, como por ejemplo aquellos de los elementos Ge, tierras raras, Bi, W, Nb, Ta, Y, se pueden añadir en proporciones reducidas.

30 Además del óxido de color V₂O₅ en contenidos de 0,01 a 0,06 % en peso, también se pueden emplear otros componentes colorantes, como por ejemplo compuestos de cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, selenio, tierras raras y molibdeno, para favorecer la coloración. Su contenido está limitado a cantidades como máximo de aproximadamente 1 % en peso, ya que estos compuestos reducen generalmente la transmisión en infrarrojo. Además, estos compuestos, polivalentes en su mayor parte, pueden interferir en la coloración de V₂O₅ a través de reacciones redox, y dificultar el ajuste de la transmisión según la invención.

Mediante adición de 50 - 400 ppm de Nd₂O₃ es posible marcar la superficie de cocción de vitrocerámica. La banda de absorción de Nd en infrarrojo próximo a 806 nm se sitúa en un intervalo de altos valores de transmisión de vitrocerámica, y de este modo es característica en el espectro de transmisión. De este modo, el material de superficie

de cocción se puede asignar al fabricante de manera segura, y es posible un buen reciclaje con procedimientos ópticos de identificación de fragmentos.

5 El contenido en agua de los vidrios de partida para la producción de superficies de cocción según la invención se sitúa habitualmente entre 0,015 y 0,06 mol/l independientemente de la selección de las materias primas de mezcla y de las condiciones de proceso en la fusión. Esto corresponde a valores de β -OH de 0,16 a 0,64 mm⁻¹ para los vidrios de partida.

10 Los óxidos Li₂O, Al₂O₃ y SiO₂ en los límites indicados son componentes necesarios de los cristales mixtos de alto cuarzo. Es necesario un contenido mínimo en Li₂O de 3 % en peso, pero contenidos en Li₂O de más de 4,2 % en peso conducen frecuentemente a una desvitrificación involuntaria en un proceso de producción. Un contenido de 3,2 a 4,0 % en peso conduce a resultados especialmente buenos.

15 Para evitar viscosidades elevadas del vidrio de partida y para la supresión de la tendencia de una desvitrificación no deseada de mullita en el moldeo, el contenido en Al₂O₃ está limitado como máximo a 23 % en peso, en especial 22 % en peso. El contenido en SiO₂ ascenderá como máximo a 69 % en peso, ya que este componente aumenta en gran medida la viscosidad del vidrio. De modo preferente, este componente se limita adicionalmente a valores como máximo de 68, y además como máximo de 67 %. Para una buena fusión de los vidrios y para bajas temperaturas de moldeo son poco rentables contenidos en SiO₂ más elevados. El contenido mínimo en SiO₂ ascenderá a 60 % en peso, en especial 62 % en peso, ya que esto es ventajoso para las propiedades de superficies de cocción requeridas, como por ejemplo estabilidad química y aptitud para carga por temperatura.

20 Como otros componentes se pueden incorporar MgO, ZnO y P₂O₅ en los cristales mixtos de alto cuarzo. Debido a la problemática de formación de fases cristalinas no deseadas, como espinela de cinc (gahnita) en la ceramización, el contenido en ZnO está limitado a valores como máximo de 2,0 % en peso, preferentemente como máximo de 1,8 % en peso. El contenido en MgO está limitado como máximo a 1,5 % en peso, preferentemente hasta 1,2 % en peso, ya que, en caso contrario, éste aumenta inaceptablemente los coeficientes de dilatación de la vitrocerámica. Generalmente se requiere un contenido mínimo en MgO de 0,1 % en peso para que la dilatación térmica de la vitrocerámica no descienda a valores negativos.

30 La adición de álcalis Na₂O, K₂O y de alcalinotérreos CaO, SrO, BaO, así como de B₂O₃, mejoran la fusibilidad y la estabilidad de desvitrificación en el moldeo del vidrio. No obstante, los contenidos se deben limitar, ya que estos componentes no se incorporan en las fases cristalinas, sino que permanecen esencialmente en la fase de vidrio residual de la vitrocerámica. Contenidos demasiado elevados aumentan la dilatación térmica de la vitrocerámica de modo inadmisiblemente, y afectan al comportamiento de cristalización en la transformación del vidrio de partida cristalizante en la vitrocerámica, en este en este caso especialmente a costa de velocidades de ceramización rápidas. Además, contenidos más elevados influyen desfavorablemente en la aptitud para carga por tiempo/temperatura de la vitrocerámica. La suma de álcalis Na₂O + K₂O ascenderá al menos a 0,2, preferentemente al menos 0,4 % en peso, y como máximo 1,5 % en peso, preferentemente como máximo 1,2 % en peso.

35 La suma de alcalinotérreos CaO + SrO + BaO ascenderá como máximo a 4 % en peso, preferentemente al menos 0,2 % en peso. Los citados álcalis y elementos alcalinotérreos se concentran además en la fase vítrea residual entre los cristales también en la superficie de la vitrocerámica. En la ceramización se forma una capa superficial vítrea de aproximadamente 200 a 1000 nm de grosor, que está casi exenta de cristales, y que está enriquecida en estos elementos y empobrecida en litio. Esta capa superficial vítrea influye convenientemente sobre la estabilidad química de la vitrocerámica.

La adición de P₂O₅ puede ascender a hasta 3 % en peso, y está limitada preferentemente a 1,5 %. La adición de P₂O₅ es conveniente para la resistencia a la desvitrificación. Contenidos más elevados influyen desfavorablemente sobre la estabilidad en ácido.

45 TiO₂, ZrO₂ y SnO₂ son necesarios como agentes de nucleación. En la ceramización, durante la nucleación se forman gérmenes en densidad elevada, que sirven para el crecimiento de los cristales mixtos de alto cuarzo en la cristalización como capa inferior. Contenidos más elevados que 6 % en peso en suma reducen la estabilidad a la desvitrificación. Esto se considera especialmente para el componente SnO₂, que está limitada a valores de menos de 0,6 % en peso. Contenidos más elevados conducen a la cristalización de fases cristalinas que contienen Sn en los materiales de contacto (por ejemplo Pt/Rh) en el moldeo, y se deben evitar obligatoriamente. El contenido en ZrO₂ está limitado a 2 % en peso, preferentemente 1,8 % en peso, y de modo más preferente como máximo a 1,6 % en peso, ya que contenidos más elevados empeoran el comportamiento de fusión de la mezcla en la producción de vidrio, y se puede afectar sobre la estabilidad a la desvitrificación en el moldeo debido a la formación de cristales que contienen ZrO₂. El contenido mínimo en ZrO₂ ascenderá a 0,5 % en peso, y preferentemente a 0,8 % en peso, para favorecer una alta velocidad de ceramización. El contenido en TiO₂ se sitúa entre 2,5 y 4,0 % en peso, preferentemente al menos 2,8 %

en peso. No se debe sobrepasar la cantidad mínima para que se garantice una nucleación rápida para la consecución de velocidades de ceramización elevadas. El contenido no debe sobrepasar 4 % en peso, ya que, en caso contrario, se reduce la estabilidad a la desvitrificación.

5 Sorprendentemente, ahora se descubrió que contenidos en Fe_2O_3 a partir de 600 ppm, preferentemente a partir de 700 ppm, en combinación con contenidos de TiO_2 , V_2O_5 y SnO_2 especificados de manera ajustada pueden influir sobre el desarrollo de transmisión. Ya que Fe_2O_3 , especialmente la proporción de Fe^{2+} divalente, influye negativamente sobre la transmisión de IR, el contenido en Fe_2O_3 debe ascender como máximo a 0,2, y preferentemente como máximo a 0,18 % en peso. Es especialmente preferente un contenido en Fe_2O_3 de 0,08 - 0,15 % en peso.

10 La combinación de óxidos de color Fe_2O_3 con V_2O_5 y su reactivo redox SnO_2 permite que sea suficiente emplear cantidades menores del colorante V_2O_5 costoso, y clasificado como material peligroso. En este caso se cumplen los requisitos en la transmisión a bajas longitudes de onda a partir de 450 nm y los demás requerimientos, como transmisión lumínica conforme a especificación, transmisión infrarroja, así como la transmisión a 630 nm. La curva de transmisión se nivela frente a las vitrocerámicas teñidas con óxido de vanadio conocidas en la zona de luz visible. Para reducir el contenido de V_2O_5 costoso, y no inofensivo como material peligroso, es imprescindible que el contenido en Fe_2O_3 sea al menos tan elevado como el contenido en V_2O_5 y, de este modo debe cumplir la condición

$$1 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 8.$$

20 Por lo tanto, el óxido de color Fe_2O_3 es cuantitativamente el colorante principal, y de modo preferente el contenido es el doble que el de V_2O_5 . De este modo, también es posible emplear materias primas de mezcla más económicas. Otros componentes que contribuyen a reducir el contenido en V_2O_5 necesario son SnO_2 y TiO_2 . Por lo tanto, para el ajuste de la transmisión según la invención es necesario ajustar V_2O_5 , SnO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 en determinados límites estrechos. En especial el contenido en TiO_2 debe sobrepasar una determinada cantidad mínima.

25 Con los contenidos en Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 y SnO_2 según la invención es posible conseguir todos los requisitos en el desarrollo de transmisión, como transmisión lumínica conforme a especificación, transmisión en infrarrojo elevada, así como capacidad de indicación para diodos emisores de luz rojos estándar junto con la capacidad de indicación mejorada deseada para indicadores lumínicos de otro color.

30 Como otro resultado importante de la adición de Fe_2O_3 se descubrió que esto favorece esencialmente el refinado. En combinación con el SnO_2 como agente de refinado principal, también el Fe_2O_3 emite oxígeno y se reduce para dar Fe^{2+} en este caso. La conversión decisiva para la acción de refinado aumenta con la temperatura de la fusión. Por lo tanto, un tratamiento térmico de la fusión de más de 1700°C y además de más de 1750 °C, proporciona resultados mejorados adicionalmente respecto a la calidad de burbujas. Para que la adición de Fe_2O_3 como agente de refinado adicional en combinación con SnO_2 tenga un efecto especialmente ventajoso, el contenido debe ascender al menos a 20 % del contenido en SnO_2 .

35 Para una producción rentable se desea una rápida ceramizabilidad del vidrio de partida. En este caso es necesario aumentar la velocidad de nucleación y ceramización mediante una composición seleccionada correspondientemente. En este caso ha demostrado ser ventajoso aumentar los contenidos de nucleación $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ para elevar la velocidad de nucleación, mientras que el contenido en P_2O_5 se debe seleccionar en valores mas reducidos. Además, las distorsiones de las superficies de cocción que se presentan en la ceramización son un factor limitante. Los hornos de ceramización a gran escala tienen una cierta inhomogeneidad de temperatura y, por lo tanto, es difícil ajustar de modo completamente uniforme la temperatura en el lado superior e inferior del vidrio cristalizante durante la cristalización. Bajas diferencias de temperatura de pocos °C conducen a la cristalización más temprana sobre el lado de la placa con la temperatura más elevada. Vinculada a la contracción por cristalización lineal de aproximadamente 1 % se producen distorsiones. Las superficies de cocción comerciales están especificadas habitualmente a una distorsión de menos de 0,1 % de su dimensión diagonal. Para minimizar esta distorsión en un programa de ceramización rápido se ha mostrado conveniente minimizar la proporción de componentes que forman la fase cristalina, como Li_2O , SiO_2 , y aumentar la proporción de componentes que forman la fase vítrea residual de la vitrocerámica, como los álcalis Na_2O y K_2O , así como los alcalinotérreos CaO , SrO , BaO . La proporción de fase cristalina mixta de alto cuarzo asciende ventajosamente a menos de 70 % en peso, y se sitúa en 60 a 70 % en peso. En la ceramización, la placa de cerámica vítrea se encuentra en una placa base. Mediante la proporción elevada de fase vítrea residual y la reducción de la proporción de fase cristalina, las distorsiones producidas se reducen mediante fluidez viscosa a las altas temperaturas, colocándose la placa vitrocerámica sobre el soporte plano.

50 Respecto a una rápida ceramizabilidad del vidrio de partida, la superficie de cocción según la invención posee preferentemente una composición de vitrocerámica que, en % en peso sobre la base de óxido, está constituida esencialmente por:

Li ₂ O	3,2 - 4,2
Na ₂ O	0,1 - 1
K ₂ O	0,1 - 1
∑ Na ₂ O+K ₂ O	0,2 - 1,5
MgO	0 - 1,5
∑ CaO+SrO+BaO	0,1 - 4
ZnO	0 - 2
B ₂ O ₃	0 - 1
Al ₂ O ₃	19 - 23
SiO ₂	60 - 68
TiO ₂	2,8 - 4
ZrO ₂	0,8 - 1,8
P ₂ O ₅	0 - 1,5
SnO ₂	0,1 - < 0,6
∑ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂	4,4 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,05
Fe ₂ O ₃	0,07 - 0,18,

con la condición:

$$2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 6.$$

- 5 Se entiende por rápida ceramizabilidad un tratamiento térmico para la cristalización de la vitrocerámica con un tiempo de al menos 2 horas, preferentemente menos de 80 minutos.

10 En el procedimiento según la invención para la ceramización, el vidrio de partida cristalizabile destensado térmicamente se calienta en el intervalo de 3 – 30 min al intervalo de temperaturas de aproximadamente 680°C. Las tasas de calefacción elevadas necesarias se pueden realizar en hornos de rodillos a gran escala. Este intervalo de temperaturas de aproximadamente 680°C corresponde aproximadamente a la temperatura de transformación del vidrio. Por encima de esta temperatura hasta aproximadamente 800°C es el intervalo con tasas de nucleación elevadas. El intervalo de temperaturas de nucleación se recorre durante un intervalo de tiempo de 10 a 30 minutos. Después se aumenta la temperatura del vidrio que contiene gérmenes de cristalización, en el intervalo de 5 a 30 minutos, a una temperatura de 850 a 950°C, que se distingue por altas velocidades de crecimiento cristalino de la fase cristalina mixta de alto cuarzo. Esta temperatura máxima se mantiene hasta 20 minutos. En este caso se homogeneiza la estructura de la vitrocerámica y se ajustan las propiedades ópticas, físicas y químicas. La vitrocerámica obtenida se enfría a 800°C con tasas de refrigeración de aproximadamente 10°C/min, y después rápidamente a temperatura ambiente.

20 Las materias primas de mezcla, como por ejemplo nitrato de bario o cloruro de bario, que se emplean como fuente para el BaO, son desfavorables bajo aspectos medioambientales, y requieren medidas preventivas especiales en el empleo. Además, BaO aumenta la densidad de la vitrocerámica y con ella el peso de la superficie de cocción. Para reducir el contenido en BaO o eliminarlo completamente excepto impurezas, ha demostrado ser conveniente sustituir BaO por los alcalinotérreos análogos CaO y SrO. En este caso, los contenidos en CaO ascenderán a 0,2 hasta 1 % en peso, y en SrO a 0,1 hasta 1 % en peso.

25 Para una producción rentable, el vidrio de partida cristalizabile será convenientemente fusible y dispondrá de una alta resistencia a la desvitrificación. En este caso, la temperatura de elaboración será menor que 1320°C, y preferentemente menor que 1310°C. El límite de desvitrificación superior se situará al menos 30°C, preferentemente al menos 50°C por debajo de la temperatura de elaboración. Fases cristalinas críticas respecto a la desvitrificación son mullita (silicato de aluminio), baddeleyita (ZrO₂), así como cristales mixtos de Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ y fases cristalinas que contienen SnO₂. Por consiguiente, respecto a la resistencia a la desvitrificación son desfavorables contenidos más elevados en Li₂O, Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ y SnO₂. Para reducir la viscosidad de la fusión vítrea ha demostrado ser necesario reducir el contenido en SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, mientras que los contenidos en álcalis Na₂O + K₂O, alcalinotérreos CaO + SrO + BaO se seleccionan en valores más elevados.

ES 2 761 914 T3

A este respecto, una superficie de cocción según la invención posee la siguiente composición en % en peso sobre la base de óxido:

Li ₂ O	3,2 - 4,0
Na ₂ O	0,2 - 1
K ₂ O	0,1 - 1
∑ 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
∑ 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
∑ 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,

con la condición:

$$5 \quad 2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 6.$$

Se ha mostrado que condiciones del vidrio de partida cristalizable de ajuste reducido selectivamente, que se efectúan en la fusión, tienen un efecto conveniente sobre el desarrollo de transmisión deseado de la vitrocerámica. Los diferentes requisitos en la transmisión citados se pueden conciliar entonces aún mejor. La presión parcial de oxígeno de equilibrio pO₂ de 1 bar se debe alcanzar en este caso a una temperatura de >1580°C, preferentemente de >1640°C. Cuanto más elevada es esta temperatura, de modo tanto más reductor se ajusta el vidrio obtenido, y las proporciones de valencias reducidas en los componentes polivalentes, como por ejemplo Sn²⁺, Fe²⁺, Ti³⁺, se incrementan. Esto intensifica el efecto de color de óxido de vanadio.

A las temperaturas según la invención para la presión parcial de oxígeno de equilibrio pO₂ es posible ajustar el desarrollo de transmisión según la invención con bajos contenidos en V₂O₅. Se requiere menos de 0,04, y preferentemente menos de 0,03 % en peso. Ya que vanadio es también una materia prima costosa, es ventajoso económicamente minimizar el contenido en V₂O₅.

Esta presión parcial de oxígeno de equilibrio pO₂ se puede ajustar en la fusión mediante adición de agentes reductores en forma pulverulenta y/o líquida a la mezcla de partida. A tal efecto son apropiados metales, carbono y/o compuestos de carbono, o bien metálicos oxidables, como por ejemplo polvo de Al o Si, azúcares, carbón vegetal, SiC, TiC, MgS, ZnS. También son apropiados agentes reductores gaseosos, como por ejemplo gas de purga. Los citados agentes reductores son apropiados para reducir la pO₂ de la fusión y ajustar el valor deseado para la presión parcial de oxígeno de equilibrio.

Una posibilidad preferente para ajustar la presión parcial de oxígeno de equilibrio pO₂ es el tratamiento térmico de la fusión vítrea a temperaturas de más de 1700°C, preferentemente de más de 1750°C. Este tratamiento térmico se puede realizar ventajosamente como refinado a alta temperatura, que permite obtener los bajos índices de burbujas deseados de < 10, preferentemente < 5 burbujas/kg, a gran escala. Por lo tanto, la acción de refinado es tan marcada ya que el SnO₂ es un agente de refinado que emite de manera intensificada el oxígeno necesario para el refinado a temperaturas elevadas por encima de 1700°C. Esto también se considera para el agente de refinado adicional Fe₂O₃. Por lo tanto, la combinación de ambos proporciona calidades de burbujas mejoradas, o bien permite rendimientos de

vidrio más elevados en cubetas de fusión a gran escala. La contribución de Fe_2O_3 al refinado se hace significativa en el caso de contenidos de al menos 20 % en peso de agente de refinado empleado SnO_2 . Por consiguiente, se puede unir la ventaja de un buen efecto de refinado con la ventaja según la invención de ajuste de la presión parcial de oxígeno de equilibrio $p\text{O}_2$ sobre el valor preferente. En este caso, el mecanismo consiste en que, a las altas temperaturas, se forman burbujas de refinado de O_2 que ascienden en la fusión vítrea y abandonan ésta, eliminándose igualmente otros gases ajenos disueltos. Con tiempos suficientes, cuando todo el oxígeno liberado en el refinado se elimina de la fusión, la temperatura a la que la presión parcial de oxígeno de equilibrio $p\text{O}_2$ tiene el valor 1 bar corresponde a la temperatura máxima en el tratamiento. Ya que, por motivos de tiempo, no se alcanza completamente este equilibrio en la fusión vítrea a gran escala ni en los rendimientos empleados, siempre queda en la fusión una cierta cantidad de burbujas de refinado de oxígeno, y ésta se reabsorbe en la refrigeración. Por lo demás, se absorbe de nuevo oxígeno del ambiente en el enfriamiento de la fusión de la temperatura máxima a la temperatura de moldeo VA. Por este motivo, la temperatura medida de la presión parcial de oxígeno de equilibrio $p\text{O}_2$ de 1 bar no corresponde a la temperatura máxima en la fusión, sino que se sitúa por debajo. Salvo que se añadan aditivos reductores.

Bajo la superficie de cocción según la invención con capacidad de indicación de color mejorada, en lugar de, o para complementar los indicadores rojos habituales están dispuestos preferentemente uno o varios indicadores de otro color, como azul, verde, amarillo, naranja o blanco. Los indicadores de color están constituidos por componentes electrónicos emisores de luz, generalmente por diodos emisores de luz. El lado inferior de la superficie de cocción puede poseer los nudos habituales o presentar realización lisa.

El calentamiento de la superficie de cocción se puede efectuar mediante cuerpos de calefacción radiantes, cuerpos de calefacción halógenos, calefacción por inducción o con gas. Son posibles todas las formas de indicadores, tanto puntuales como planos.

En este caso, la superficie de cocción no solo puede estar conformada como placa plana, sino que también se pueden emplear placas moldeadas tridimensionalmente, como por ejemplo placas biseladas, angulares o curvadas. Las placas pueden presentarse en forma rectangular u otras formas, así como contener, además de zonas planas, zonas conformadas tridimensionalmente, como por ejemplo woks.

La presente invención se aclara adicionalmente con ayuda de los siguientes ejemplos.

Para algunos ejemplos de realización, en la Tabla 1 se indican composiciones y propiedades de los vidrios de partida cristalizables. En el caso de los vidrios 1 a 12 se trata de vidrios según la invención, y en el caso del vidrio 13 se trata de un vidrio comparativo fuera de la presente invención, cuya composición corresponde a la vitrocerámica de superficies de cocción comercial Ceran Suprema® de SCHOTT AG. Debido a impurezas típicas en las materias primas de mezcla empleadas a gran escala, las composiciones no se suman exactamente para dar 100 % en peso. Incluso cuando no se introducen en la composición intencionadamente, son impurezas típicas F, Cl, B, P, Rb, Cs, Hf, que ascienden habitualmente a menos de 0,05 % en peso. Éstas se arrastran concomitantemente a través de las materias primas para los componentes análogos desde el punto de vista químico, por ejemplo Rb y Cs a través de las materias primas de Na, o bien K, o Sr a través de la materia prima de Ba, y viceversa.

El contenido en agua de los vidrios asciende a 0,03 - 0,05 mol/l, correspondientemente a valores βOH de 0,32 a 0,53 mm^{-1} .

En la Tabla 1 se indican también las propiedades en estado vítreo, como por ejemplo temperatura de transformación T_g , temperatura de elaboración V_A , temperatura de desvitrificación, así como la densidad. En el caso de vidrios de la misma composición, en los que se varió la temperatura de refinado, estas propiedades son iguales.

Para la medición de la temperatura de desvitrificación se funden los vidrios en crisoles de Pt/Rh10. A continuación se mantienen los crisoles durante 5 horas a diferentes temperaturas en el intervalo de la temperatura de elaboración V_A . La temperatura superior a la que se presentan los primeros cristales en la superficie de contacto de la fusión vítrea respecto a la pared del crisol determina la temperatura de desvitrificación.

Además, en la Tabla 1 se indican la temperatura máxima de la fusión y el tiempo correspondiente, así como la temperatura medida a la que la $p\text{O}_2$ alcanza el valor 1. La medición de $p\text{O}_2$ se realizó de modo conocido en los vidrios fundidos como función de la temperatura, y se determinó la temperatura para la presión parcial de oxígeno de equilibrio $p\text{O}_2 = 1$ bar. En el caso de mediciones de $p\text{O}_2$, la $p\text{O}_2$ es una función de la temperatura, y depende reversiblemente de ésta, en tanto no se intercambie oxígeno con el ambiente.

La Fig. 1 muestra la medición de $p\text{O}_2(T)$ para el vidrio nº 9 y la determinación de la temperatura característica T ($p\text{O}_2 = 1$ bar). Ya que la fusión vítrea a altas temperaturas emite ya oxígeno al ambiente casi a la temperatura de la presión parcial de oxígeno de equilibrio T ($p\text{O}_2 = 1$ bar), esto conduce a que se modifique el valor de esta temperatura

característica. Por lo tanto, en la medición se aumentó la temperatura del vidrio hasta aproximadamente 40°C bajo la temperatura característica T ($pO_2 = 1$ bar), y el valor se determina mediante extrapolación de la recta medida $\log pO_2$ proporcionalmente a $1/T$ (véase la Fig.1).

5 Se fundieron los vidrios de partida de la Tabla 1 a partir de materias primas habituales en la industria del vidrio a temperaturas de aproximadamente 1620°C, 4 horas. Tras la fusión de la mezcla en crisoles de vidrio de sílice sinterizado se transvasaron las fusiones a crisoles de Pt/Rh con crisol interno de vidrio de sílice, y se homogeneizaron a temperaturas de 1550°C, 30 minutos mediante agitación. Tras esta homogeneización se efectuaron diferentes tratamientos térmicos para el refinado. Las temperaturas y los tiempos máximos de fusión, o bien refinado, se encuentran en la Tabla 1.

10 Los vidrios nº 2, 3, 5, 6, 8, 10, 11, 13 se refinaron durante 2 horas a 1640°C. A continuación se colaron piezas de aproximadamente 140x100x30 mm³ de tamaño.

15 Los vidrios 1, 4, 7, 9, 12 y el vidrio comparativo se sometieron a un refinado a alta temperatura con las temperaturas y los tiempos indicados en la Tabla 1 para obtener buenas calidades de burbujas y para ajustar condiciones reductoras correspondientemente a la temperatura indicada T ($pO_2 = 1$ bar). Antes de la colada de la fusión vítrea refinada se redujo la temperatura a aproximadamente 1700°C. Las piezas coladas se enfriaron a temperatura ambiente en un horno refrigerante para evitar tensiones, comenzando a una temperatura de aproximadamente 20°C por debajo de la temperatura de transformación de los vidrios. A partir de las piezas coladas se prepararon las muestras de ensayo para las mediciones. La influencia positiva del refinado a alta temperatura respecto a la calidad de burbujas se muestra también en las fusiones de laboratorio. Por motivos técnicos (otra proporción de superficie respecto a volumen en fusiones de laboratorio), los valores absolutos de índices de burbujas en las fusiones de laboratorio se sitúan alrededor de órdenes de magnitud por encima de los de una fusión a gran escala. Las diferencias relativas son significativas. Las fusiones refinadas de manera convencional a 1640°C tienen aproximadamente 1000 a 5000 burbujas/kg de vidrio, en el caso de refinado a alta temperatura aproximadamente 200 a 2000 burbujas/kg. Con la misma composición, el refinado a alta temperatura proporciona mejores valores. A gran escala, con estos valores se obtienen las calidades deseadas de menos de 10 burbujas/kg de gas. En el caso de los vidrios 1, 2, 3, así como 7, 8 y 9, 10, se trata de composiciones iguales, que se fundieron de diferente manera. El vidrio 1 se sometió a un refinado a alta temperatura. El vidrio 3 se ajustó de manera reductora mediante adición de 1 % en peso de azúcar a la mezcla frente al vidrio nº 2 refinado a las mismas temperaturas. Por consiguiente, también se diferencian las temperaturas para la presión parcial de oxígeno de equilibrio. Debido a las condiciones reductoras de los vidrios de partida cristalizables diferentes vinculadas a ello, los valores de transmisión de las vitrocerámicas obtenidas se diferencian en las mismas condiciones de ceramización. A bajas temperaturas máximas de fusión se requieren proporciones elevadas de V_2O_5 o temperaturas de ceramización más elevadas para ajustar los valores de transmisión.

35 Los vidrios 1, 4 y el vidrio comparativo 12, así como fragmentos de vitrocerámica producida comercialmente Ceran Color® se moldearon tras el refinado y el reposo a 1600°C, 50 h en un crisol de Pt/Rh10 de 14 l de capacidad con una instalación de laminado de laboratorio para dar placas típicas para superficies de cocción. El rodillo de laboratorio está constituido por rodillos de fabricación originales acortados. El rodillo inferior está estructurado para la producción de un lado inferior de superficie de cocción granulada de uso común. A partir de la banda de vidrio obtenida de aproximadamente 200 mm de anchura, 4 mm de grosor y 2 m de longitud, tras una refrigeración para la reducción de tensiones, se preparan las muestras de ensayo para las mediciones y placas de las dimensiones 18 cm x 18 cm x 4 mm para las investigaciones de lisura en el caso de ceramización rápida. Las placas se ceramizaron en un horno de laboratorio con calor superior e inferior homogéneo, controlable, en una placa base plana cerámica. Se calentó con 10°C/min a 750°C, tiempo de permanencia 15 min. Después se continuó calentando con 4°C/min a 900°C, tiempo de permanencia 15 min, y se enfrió rápidamente a temperatura ambiente. Durante el programa total, la temperatura superior en el horno había aumentado en 6°C frente al lado inferior. De este modo se deformaron las placas de vitrocerámica a modo de catedral. La desviación de la lisura para el vidrio comparativo nº 13 ascendía a $2,1 \pm 0,2$ mm (6 ensayos), en el caso Ceran Color® $0,6 \pm 0,1$ mm (4 ensayos), y en el caso del vidrio nº 1 y nº 4 para ambos $0,5 \pm 0,1$ mm (3 ensayos). Ya que para el material vitrocerámico producido a gran escala Ceran Color® se demuestra que éste se puede ceramizar con la lisura requerida en menos de 80 min, esto se muestra también para los vidrios según la invención a través de la comparación relativa experimental.

50 La Tabla 2 muestra las condiciones de ceramización y las propiedades de las vitrocerámicas obtenidas y de las cerámicas comparativas 2, 4, 17, fuera de la invención. Las ceramizaciones de los vidrios de partida se efectuaron con los siguientes programas de temperatura/tiempo, los valores para T_{max} y t_{max} se indican en la Tabla 2:

Programa de ceramización 1:

a) calentamiento en el intervalo de 15 minutos de temperatura ambiente a 680°C;

b) aumento de temperatura de 680 a 800°C en el intervalo de 34,5 min, en este caso calentamiento con 10°C/min a 750°C, tiempo de retención de 15 min a 750°C, calentamiento con 4°C/min a 800 °C;

c) aumento de temperatura de 800°C a T_{\max} y tiempo de retención t_{\max} con tasa de calefacción 4°C/min;

5 d) enfriamiento a 800°C con 10°C/min, después rápido enfriamiento a temperatura ambiente.

Programa de ceramización 2:

a) calentamiento en el intervalo de 5 minutos de temperatura ambiente a 680°C;

b) aumento de temperatura de 680 a 800°C en el intervalo de 19 min, en este caso calentamiento con 10°C/min a 730°C, calentamiento posterior con 5°C/min a 800 °C;

10 c) aumento de temperatura de 800°C a T_{\max} y tiempo de retención t_{\max} con tasa de calefacción 5°C/min;

d) enfriamiento a 800°C con 10°C/min, después rápido enfriamiento a temperatura ambiente.

15 En el caso de las vitrocerámicas comparativas, Ejemplo 2 y 4, los valores de pO_2 ajustados en el vidrio de partida no conducen a transmisión lumínica según la invención. En comparación con el Ejemplo 1, esto demuestra la influencia del estado redox ajustado, ya que los ejemplos se produjeron con las mismas condiciones de ceramización. Esto se puede corregir mediante ajuste de las condiciones de ceramización (Ejemplo 3 y 5). Los vidrios de partida nº 1, 2 y 3 de los Ejemplos 1 a 5 poseen la misma composición y se diferencian solo en el estado redox ajustado en la fusión.

20 Los valores para el tamaño de cristalita medios y la proporción de fase cristalina mixta de alto cuarzo se determinaron por medio de difracción de rayos X. Debido a su contenido en cristal mixto de alto cuarzo como fase cristalina predominante, los ejemplos disponen de los valores muy reducidos de expansión térmica deseados, medidos en el intervalo de temperaturas entre temperatura ambiente y 700°C. Los valores para la transmisión a las diferentes longitudes de onda característicos para la invención, así como para la transmisión lumínica, sinónimo de "brillo" Y, se indican en la tabla. Los valores se determinaron en placas pulidas con el grosor típico para superficies de cocción de 4 mm. Las mediciones ópticas se efectuaron con luz normalizada C, 2 grados.

25 En un Ejemplo nº 18 adicional se fundió a gran escala una composición según el vidrio nº 1 y, mediante refinado a alta temperatura a aproximadamente 1770°C, 15 min, se ajustó una temperatura para la presión parcial de oxígeno de equilibrio $pO_2 = 1$ bar de 1610°C. La calidad de burbujas de este vidrio era excelente y ascendía a < 3 burbujas/kg de vidrio. En el moldeo se produjo una banda de vidrio granulada de 4 mm de grosor, y se enfrió en un horno refrigerante para evitar tensión. A partir de esta banda de vidrio se cortaron superficies de cocción de tamaño 500 x 500 x 4 mm, y se ceramizaron en un horno de rodillos a gran escala. El programa de ceramización correspondía al programa 2

30 (Tabla 2), y las placas de vidrio cristalizables se encontraban en una placa base cerámica plana. Las cerámicas de vidrio obtenidas disponían de una lisura muy buena de < 0,1 % en sus dimensiones diagonales. La curva de transmisión de esta vitrocerámica según la invención se confronta en la Fig. 2 con la de la vitrocerámica comparativa del Ejemplo 17 y el Ejemplo 19 según la invención. En el intervalo de longitudes de onda en luz visible de 400 a 600 nm esencial para la invención se muestra el desarrollo de transmisión de la vitrocerámica según la invención a valores

35 por encima de 0,1 % ventajoso para la capacidad de indicación más elevada, y el buen bloqueo UV por debajo de 350 nm.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Superficie de cocción transparente, teñida, con capacidad de indicación de color mejorada, constituida por una vitrocerámica con cristales mixtos de alto cuarzo como fase cristalina predominante, no conteniendo la vitrocerámica ninguno de los agentes de refinado químicos óxido de arsénico y óxido de antimonio excepto impurezas inevitables, estando constituida esencialmente la composición de la vitrocerámica (en % en peso sobre la base de óxido) por

Li ₂ O	3,0 - 4,2
∑ Na ₂ O+K ₂ O	0,2 - 1,5
MgO	0 - 1,5
∑ 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
∑ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂	3,8 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,06
Fe ₂ O ₃	0,03 - 0,2

con la condición:

- 10 $1 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 8,$
 caracterizada por valores de transmisión mayores que 0,1 % en la zona de luz visible en el intervalo de longitud de onda total mayor que 450 nm, una transmisión lumínica en la zona visible de 0,8-2,5 % y una transmisión en infrarrojo a 1600 nm de 45 - 85 %.

2.- Superficie de cocción según la reivindicación 1, caracterizada por valores de transmisión de:

- 15 > 0,15 % a 450 nm
 > 0,15 % a 500 nm
 > 0,25 % a 550 nm
 3 - 9 % a 630 nm
 50 - 80 % a 1600 nm

- 20 y una transmisión lumínica en la zona visible de 1,0 - 2,0 %.

3.- Superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2 precedentes, caracterizada por una rápida ceramizabilidad del vidrio de partida y una composición de la vitrocerámica que, en % en peso sobre la base de óxido, está constituida esencialmente por

Li ₂ O	3,2 - 4,2
Na ₂ O	0,1 - 1
K ₂ O	0,1 - 1

ES 2 761 914 T3

$\Sigma \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0,2 - 1,5
MgO	0 - 1,5
$\Sigma \text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	0,1 - 4
ZnO	0 - 2
B ₂ O ₃	0 - 1
Al ₂ O ₃	19 - 23
SiO ₂	60 - 68
TiO ₂	2,8 - 4
ZrO ₂	0,8 - 1,8
P ₂ O ₅	0 - 1,5
SnO ₂	0,1 - < 0,6
$\Sigma \text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$	4,4 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,05
Fe ₂ O ₃	0,07 - 0,18

con la condición:

$$2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 6.$$

- 5 4.- Superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 precedentes, caracterizada por una composición de la vitrocerámica que, en % en peso sobre la base de óxido, contiene:

CaO	0,2 - 1
SrO	0,1 - 1.

- 10 5.- Superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2 precedentes, caracterizada por buena fusibilidad y resistencia a la desvitrificación del vidrio de partida cristalizabile con una temperatura de elaboración V_A menor que 1320°C, un límite de desvitrificación superior al menos 30°C por debajo de V_A, y con una composición de vitrocerámica, en % en peso sobre la base de óxido, de:

Li ₂ O	3,2 - 4,0
Na ₂ O	0,2 - 1
K ₂ O	0,1 - 1
$\Sigma \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0,4 - 1,2
MgO	0,1 - 1,2
CaO	0,2 - 1
SrO	0 - 1
BaO	0 - 3
$\Sigma \text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	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
$\Sigma \text{TiO}_2+\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$	4,2 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,05
Fe ₂ O ₃	0,08 - 0,15

ES 2 761 914 T3

con la condición:

$$2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 6.$$

5 6.- Superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que en lugar de, o para complementar los indicadores rojos habituales se emplean uno o varios indicadores de otro color, como azul, verde, amarillo, naranja o blanco.

10 7.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción transparente, teñida, con capacidad de indicación de color mejorada, constituida por una vitrocerámica con cristales mixtos de alto cuarzo como fase cristalina predominante, caracterizado por que se prescinde de los agentes de refinado químicos óxido de arsénico y óxido de antimonio excepto impurezas inevitables, y la superficie de cocción se ajusta a valores de transmisión mayores que 0,1 % en la zona de luz visible en el intervalo de longitud de onda total mayor que 450 nm, una transmisión lumínica en la zona visible de 0,8-2,5 % y una transmisión en infrarrojo a 1600 nm de 45 - 85 %, y ajustándose una presión parcial de oxígeno de equilibrio $p\text{O}_2$ de la vitrocerámica, o bien del vidrio de partida cristalizable, de 1 bar a una temperatura mayor que 1580°C, preferentemente mayor que 1640°C, empleándose una composición de vitrocerámica en % en peso a base de óxido, que está constituida esencialmente por:

Li ₂ O	3,0 - 4,2
∑ Na ₂ O+K ₂ O	0,2 - 1,5
MgO	0 - 1,5
∑ 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
∑ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂	3,8 - 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,06
Fe ₂ O ₃	0,03 - 0,2

considerándose la condición: $1 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 8.$

20 8.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción según la reivindicación 7, caracterizado por que se ajustan valores de transmisión de

> 0,15 % a 450 nm
 > 0,15 % a 500 nm
 > 0,25 % a 550 nm
 3 - 9 % a 630 nm
 25 50 - 80 % a 1600 nm

y una transmisión lumínica en la zona visible de 1,0 - 2,0 %.

30 9.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por una ceramizabilidad rápida del vidrio de partida cristalizable, empleándose una composición en % en peso sobre la base de óxido que está constituida esencialmente por:

Li ₂ O	3,2 - 4,2
Na ₂ O	0,1 - 1

ES 2 761 914 T3

K ₂ O	0,1 – 1
∑ Na ₂ O+K ₂ O	0,2 - 1,5
MgO	0 - 1,5
∑ CaO+SrO+BaO	0,1 – 4
ZnO	0 – 2
B ₂ O ₃	0 – 1
Al ₂ O ₃	19 – 23
SiO ₂	60 – 68
TiO ₂	2,8 – 4
ZrO ₂	0,8 - 1,8
P ₂ O ₅	0 - 1,5
SnO ₂	0,1 - < 0,6
∑ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂	4,4 – 6
V ₂ O ₅	0,01 - 0,05
Fe ₂ O ₃	0,07 - 0,18

ajustándose la condición: $2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 6$.

5 10.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción con ceramización rápida del vidrio de partida cristizable según la reivindicación 9, con un tiempo de duración de menos de 2 horas, preferentemente menos de 80 minutos, caracterizado por que la ceramización se efectúa con el siguiente programa:

- a) aumento de la temperatura del vidrio cristizable al intervalo de temperaturas de aproximadamente 680°C en el intervalo de 3-30 minutos;
- b) aumento de la temperatura del vidrio cristizable dentro del intervalo de temperaturas de nucleación a 680 hasta 800°C durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 10 a 30 minutos;
- 10 c) aumento de la temperatura del vidrio que contiene gérmenes de cristalización en el intervalo de 5 a 30 minutos en el intervalo de temperaturas de velocidad de crecimiento cristalino elevada de 850 a 950°C;
- d) mantenimiento dentro del intervalo de temperaturas hasta la temperatura máxima de 850 a 950°C hasta 20 minutos para dejar crecer cristales de tipo cristales mixtos de alto cuarzo sobre los gérmenes de cristalización, y a continuación;
- 15 e) enfriamiento rápido de la vitrocerámica obtenida a temperatura ambiente.

11.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 7 a 10 precedentes, caracterizado por que se emplea una composición que contiene en % en peso sobre la base de óxido:

CaO	0,2 - 1
SrO	0,1 - 1.

20 12.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 7 a 8 precedentes, caracterizado por una buena fusibilidad y resistencia a la desvitrificación del vidrio de partida cristizable, con una temperatura de elaboración V_A menor que 1320°C, un límite de desvitrificación superior al menos 30° por debajo de V_A, empleándose una composición en % en peso sobre la base de óxido de

Li ₂ O	3,2 - 4,0
Na ₂ O	0,2 - 1
K ₂ O	0,1 - 1
∑ Na ₂ O+K ₂ O	0,4 - 1,2

ES 2 761 914 T3

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

con la condición:

$$2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 6.$$

- 5 13.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción según la reivindicación 12, caracterizado por que la presión parcial de oxígeno de equilibrio se ajusta mediante una temperatura de la fusión vítrea mayor que 1700°C, preferentemente mayor que 1750°C.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por un contenido en V₂O₅ de menos de 0,04, preferentemente menos de 0,03 % en peso.
- 10 15.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 7 a 14 precedentes, caracterizado por que, a través de una temperatura de fusión vítrea mayor que 1700°C, preferentemente mayor que 1750°C, se alcanza un número de burbujas de menos de 5 burbujas/kg de vidrio, y por que el contenido en Fe₂O₃ asciende al menos a 20 % en peso del contenido en SnO₂.
- 15 16.- Procedimiento para la producción de una superficie de cocción según al menos una de las reivindicaciones 7 a 15 precedentes, caracterizado por que en lugar de, o para complementar los indicadores rojos habituales se emplean uno o varios indicadores de otro color, como azul, verde, amarillo, naranja o blanco.

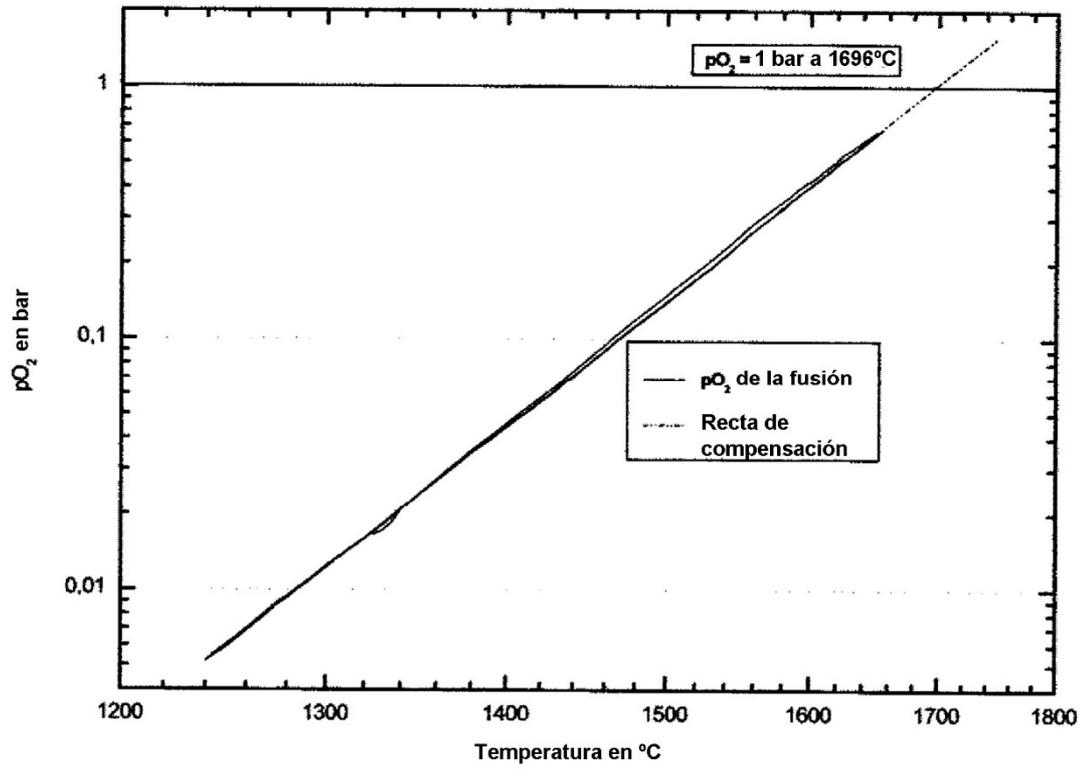


Fig. 1: medición de la pO_2 como función de la temperatura y determinación de la temperatura de la presión parcial de oxígeno de equilibrio T ($pO_2 = 1$ bar) en el ejemplo de vidrio nº 9

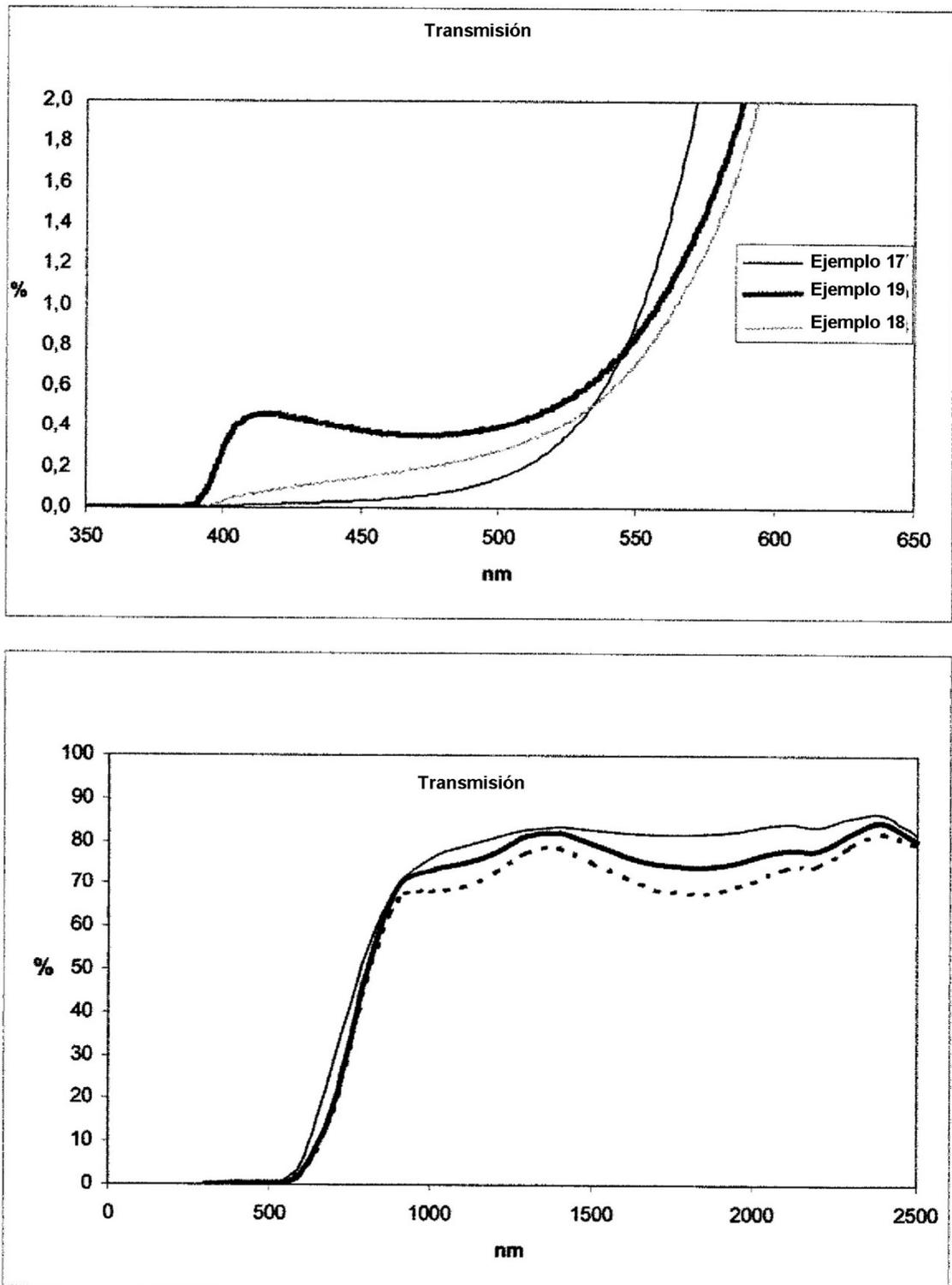


Fig. 2: espectros de transmisión de las vitrocerámicas según la invención Ejemplo 18 y 19, así como de la vitrocerámica comparativa Ejemplo 17

Tabla 1: composiciones y propiedades de vidrios de partida según la invención y vidrio comparativo 13

Vidrio nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Composiciones en % en peso sobre la base de óxido	Como vidrio nº 1	Como vidrio nº 1	Como vidrio nº 1					Como vidrio nº 7		Como vidrio nº 9			
Al ₂ O ₃	20,8			20,9	21,0	20,90	21,7		19,1		21,0	20,9	21,2
BaO	2,19			2,26	0,97	1,48	1,01		0,77		-	2,30	-
CaO	0,44			0,46	0,40	0,40	0,13		0,05		0,5	0,42	-
K ₂ O	0,24			0,20	0,25	0,30	0,22		0,13		0,4	0,22	0,15
Li ₂ O	3,61			3,64	3,52	3,48	3,73		3,59		3,7	3,71	3,8
MgO	0,34			0,31	0,31	0,40	0,72		1,16		0,4	0,37	1,0
Na ₂ O	0,58			0,62	0,45	0,30	0,33		0,14		0,6	0,59	0,45
P ₂ O ₅	-			-	-	-	-		-		0,6	-	-
SiO ₂	65,2			64,9	66,70	66,10	65,3		68,6		65,8	65,14	67,2
SnO ₂	0,24			0,24	0,24	0,24	0,27		0,27		0,26	0,24	0,2
SnO	0,10			-	-	-	-		-		0,5	-	-
TiO ₂	3,11			3,27	3,23	3,26	3,20		2,38		3,1	3,1	2,5
ZnO	1,52			1,50	1,38	1,36	1,60		1,51		1,6	1,5	1,7
ZrO ₂	1,38			1,37	1,26	1,31	1,48		1,71		1,35	1,34	1,7
CoO	-			0,039	0,069	0,065	0,039		0,04		-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,12			0,12	0,15	0,15	0,12		0,12		0,09	0,085	0,03
MnO ₂	0,020			0,028	-	-	0,028		0,03		0,02	0,025	-
Na ₂ O ₃	0,015			-	-	-	-		-		-	-	-
NiO	-			0,013	-	-	0,012		0,012		-	-	-
V ₂ O ₅	0,024			0,024	0,037	0,042	0,025		0,023		0,027	0,026	0,06
Adición de mezcla													
% en peso													
Propiedades													
T _H	°C	673		666	679	678	671		680		672	670	674
V _A	°C	1306		1303	1327	1318	1296		1332		1318	1305	1310
Densidad	g/cm ³	2,478		2,480	2,448	2,460	2,468		2,443		2,444	2,479	2,438
T _{ra. de desvitrificación}	°C	1255		1260	1265	1265	1290		1310		1235	1235	1280
T (pO ₂ = 1 bar)	°C	1643		1654	1608	1617	1664		1696		1564	1600	1569
T _{ra. máxima fusión, tiempo}	h	1850		1850	1640	1640	1850		1850		1640	1780	1640
		1		1	2	2	1		1		2	0,25	2

Tabla 2: condiciones de ceramización y propiedades de vitrocerámicas según la invención y vitrocerámicas comparativas, Ejemplos 2, 4, 17

Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Vidrio nº	1	2	2	3	3	4	4	5	6
Prog. ceramización	1	1	1	1	1	2	2	2	2
T _{ceram.}	900	900	940	900	860	890	875	875	875
t _{ceram.}	15	15	15	15	15	10	10	10	10
Propiedades ceramizado:									
Densidad	2,547		2,547		2,541		2,546	2,526	2,532
Expansión térmica									
Transmisión luz normalizada C, 2°	0,23		0,58		0,35		0,32	0,01	0,20
400 nm	0,04	0,99	0,02	0,01	0,02	0,05	0,06	0,13	0,11
450 nm	0,16	0,57	0,27	0,03	0,10	0,20	0,25	0,35	0,31
500 nm	0,31	1,15	0,61	0,05	0,17	0,17	0,22	0,13	0,13
550 nm	0,78	2,60	1,40	0,15	0,48	0,33	0,43	0,22	0,24
630 nm	4,81	10,8	6,65	1,57	3,85	4,42	5,32	5,19	5,34
700 nm	16,7	27,2	19,8	8,78	15,9	18,8	21,2	24,4	24,5
1600 nm	69,4	70,0	69,6	67,8	67,6	54,8	55,8	48,0	48,8
Transmisión lumínica	1,4	3,9	2,2	0,4	1,0	1,0	1,2	1,0	1,1
Difracción de rayos X									
Contenido en fase H ₂ O	62		50		60		61	65	63
Tamaño de cristallita medio	48		-		38		38	32	35

Tabla 2 (continuación): condiciones de ceramización y propiedades de vitrocerámicas según la invención y vitrocerámicas comparativas, Ejemplos 2, 4, 17

Ejemplo nº	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Vidrio nº	7	8	8	9	10	11	11	13		12
Prog. ceramización										
T _{max}	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2
t _{max}	890	915	930	915	935	930	930	930	915	915
	10	10	10	5	10	15	15	15	3	3
Propiedades										
ceramizado:										
Densidad:	2,548		2,554	2,540	2,544	2,522	2,525	2,527	2,546	2,543
Expansión										
térmica										
Transmisión										
α _{300nm}	0,11		0,07	0,02	-0,04	0,02	0,01	-0,14	0,24	0,23
Transmisión luz normalizada C, 2°										
400 nm	0,07	0,16	0,14	0,02	0,06	0,03	0,03	0,01	0,03	0,30
450 nm	0,20	0,57	0,47	0,16	0,29	0,18	0,19	0,04	0,15	0,38
500 nm	0,16	0,46	0,37	0,19	0,29	0,35	0,37	0,15	0,28	0,40
550 nm	0,36	0,86	0,68	0,51	0,67	0,85	0,90	0,92	0,72	0,85
630 nm	5,37	8,91	7,48	7,90	8,51	5,03	5,21	9,96	4,72	5,19
700 nm	22,9	29,4	26,4	29,3	29,2	17,4	17,7	28,6	17,0	18,3
1600 nm	55,2	54,6	54,8	54,6	54,4	72,4	72,5	82,2	71,5	76,7
Transmisión lumínica	1,2	2,2	1,8	1,7	2,0	1,5	1,6	2,5	1,4	1,6
Difracción de rayos X										
Contenido en fase HQz	68		70	75	72	64	64	73	62	63
Tamaño de cristalita medio	38		46	43	44	46	44	43	44	42