

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 307**

51 Int. Cl.:

**C03C 23/00** (2006.01)

**C03C 17/06** (2006.01)

**C03C 10/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2004 PCT/EP2004/014163**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2005 WO05058768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2004 E 04803796 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 1704127**

54 Título: **Vitrocerámicas de superficie modificada y preparación de las mismas**

30 Prioridad:

**11.12.2003 FR 0314540**

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

**29.12.2020**

73 Titular/es:

**EUROKERA (100.0%)  
B.P. 1  
77640 Jouarre, FR**

72 Inventor/es:

**BELYKH, ANNA, V.;  
EVSTROPIEV, SERGEY, K.;  
MIKHAILOV, MIKHAIL, D.;  
BEUNET, LIONEL;  
COMTE, MONIQUE y  
PESCHIERA, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María**

**ES 2 800 307 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Vitrocerámicas de superficie modificada y preparación de las mismas

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a productos de vitrocerámica y a un procedimiento de fabricación de los mismos. En particular, la presente invención se refiere a productos de vitrocerámica de aluminosilicato de litio de superficie modificada y a un procedimiento de fabricación de los mismos. La presente invención resulta útil, por ejemplo, en la producción de placas de vitrocerámica.

### 10 **Antecedentes de la invención**

Los productos de vitrocerámica se han desarrollado mucho en los últimos años. Se usan comúnmente especialmente como placas de cocina, ventanas y placas de chimeneas, utensilios de cocina tipo sartén y similares. Dichos productos se obtienen al ceramizar un vidrio precursor (llamado "vidrio verde"). Los productos que contienen una solución sólida de  $\beta$ -cuarzo como fase cristalina principal suelen ser transparentes. Los productos que contienen una solución sólida de  $\beta$ -espodumeno como fase cristalina principal suelen ser translúcidos u opacos. Además, la vitrocerámica puede contener colorantes en su interior, lo que le otorga un color específico.

Una técnica para colorear productos de vitrocerámica conocida en el estado de la técnica consiste en añadir iones metálicos colorantes a las composiciones del vidrio precursor. Se trata de una coloración en la masa de los productos que incorpora como iones, por ejemplo, los de cobalto, cromo, hierro, manganeso, níquel, vanadio y/o cerio. A escala industrial, esta técnica de coloración resulta un tanto difícil de manejar porque, para pasar de un lote que tiene un color a otro lote que tiene otro color, generalmente debe interrumpirse el proceso de fabricación. Además, tal coloración en la masa no es capaz conferir una apariencia metálica a la superficie.

De acuerdo con la técnica anterior, también se proponen otros procedimientos para colorear y decorar productos de vitrocerámica.

Los documentos WO-A-03048062 y WO-A-03048063 describen dos procedimientos "análogos" para colorear productos de vitrocerámica. Estos dos procedimientos se llevan a cabo en el producto terminado y consisten en introducir iones colorantes en la superficie de dicho producto. Estos iones se introducen en la fase de vapor, en forma de  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  o mezclas de los mismos (documento WO-A-03 048062), o se disuelven en un disolvente, en forma de óxidos o cloruros de metales seleccionados de Co, Ni, Mn, Cr, Fe y mezclas de los mismos (documento WO-A-03 048063). Estos iones colorantes penetran en la superficie de la vitrocerámica y se difunden en su interior. No modifican la estructura cristalina de dicha vitrocerámica, y no confieren un aspecto metálico a la superficie de la vitrocerámica en cuestión.

Para tratar de conferir tal aspecto metálico a las superficies de placas de vitrocerámica, se ha depositado convencionalmente esmalte decorativo en dichas superficies. Este es un tratamiento de superficie que se aplica en el producto terminado. El resultado no es plenamente satisfactorio en lo que respecta al aspecto metálico buscado.

Se ha propuesto otro procedimiento en la patente de Estados Unidos n.º US-A-3.926.602 con el mismo objetivo de conferir una apariencia metálica a la superficie de un artículo de vitrocerámica. La composición precursora de vidrio contiene óxido ferroso ( $\text{FeO}$ ) y, durante el tratamiento térmico de ceramización, el hierro migra a la superficie y genera una capa superficial de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sobre la misma. Dicho tratamiento térmico es algo delicado de implementar. Además de la ceramización, debe garantizar el control de la migración o difusión del hierro dentro de la masa del producto sometido a ceramización.

En tal contexto, los inventores buscaron un nuevo procedimiento de tratamiento de superficie para decorar y/o colorear la superficie de los productos de vitrocerámica, que permita fabricar nuevos productos de vitrocerámica. Dicho procedimiento debería superar las desventajas de los procedimientos de la técnica anterior descritos anteriormente, producir efectos interesantes sobre el aspecto, pero sin comprometer las propiedades mecánicas del material y sin conducir a una alteración indeseable de las propiedades intrínsecas de la vitrocerámica, tales como la capacidad de ser puntuada o marcada, y similares.

La patente de Estados Unidos n.º 3.764.444 describe un artículo de vitrocerámica que tiene una capa superficial con un mayor grado de cristalización que el cuerpo interior, por lo tanto, una mayor resistencia a la flexión que un artículo que solo contiene la misma vitrocerámica que en la parte principal del cuerpo. Sin embargo, esta referencia no revela si la modificación de la superficie conduciría a un cambio en la apariencia. Además, el proceso de intercambio iónico descrito en esta referencia para lograr un mayor grado de cristalización de la superficie es poco práctico de llevar a cabo.

La patente de Estados Unidos n.º 3.779.856 describe un proceso para fabricar un artículo de vitrocerámica que tenga un mayor grado de cristalización superficial que implica la nucleación del vidrio precursor en presencia de una

atmósfera reductora. Se alega en esta referencia que los agentes nucleantes reducidos cerca del área superficial conducen a un mayor grado de cristalización. Una vez más, esta referencia no revela si el artículo así producido habría cambiado de aspecto. Además, la referencia sugiere que este proceso puede no ser aplicable para todos los artículos de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio. En las reivindicaciones de esta referencia, se requiere que el vidrio precursor comprenda  $\text{CuO}$  y/o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Además, el requisito de la presencia de atmósfera reductora en el proceso de nucleación a alta temperatura hace que sea indeseable.

La patente de Estados Unidos n.º 3.615.318 describe un proceso para decorar artículos de vitrocerámica transparente que implica el calentamiento selectivo de una parte de la superficie para impartir la opacificación de la misma. El proceso requiere el uso de una fuente de irradiación especializada de alta potencia, como una lámpara de infrarrojos y la aplicación selectiva de materiales absorbentes de la irradiación sobre la superficie.

Las publicaciones de solicitud de patente japonesa n.º 58185455 y n.º 59035032 revelan que las superficies de los artículos de vitrocerámica de aluminosilicato de litio pueden modificarse por tratamiento térmico con la aplicación de un recubrimiento de agentes promotores de la cristalización. Los agentes promotores de la cristalización incluyen  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y tensioactivo,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Si bien ambas referencias revelan que la resistencia a la flexión de los artículos mejoró como resultado de ello, no queda claro si la apariencia del artículo se modifica.

La publicación de solicitud de patente japonesa n.º 05 229851 describe un proceso en el que la superficie de un vidrio cristalizado a base de  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Li}_2\text{O}$  se recubre con una capa de 0,01 a 1,0  $\mu\text{m}$  de espesor de un óxido metálico de Zr, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, In, Ge, Bi, Fe, Cu, Y o Ta. Un artículo moldeado del vidrio cristalizado se recubre con un alcoholato de metal y se trata con calor para formar la capa recubierta que proporciona resistencia química o a la intemperie, por ejemplo, al ácido o álcali.

La patente de Estados Unidos n.º 3.876.407 describe un procedimiento para producir un artículo de vitrocerámica recubierto de metal que comprende fundir un vidrio de una composición en el sistema de sílice-alúmina que contiene un agente nucleante y una pequeña cantidad de compuestos de cobre y/o plata, formándose la composición en un artículo de vidrio, aplicar al artículo de vidrio una sustancia de recubrimiento que contiene cobre y/o plata o compuestos de estos y tratar térmicamente el artículo de vidrio recubierto en una atmósfera reductora para desvitrificar el vidrio en un artículo de vitrocerámica y, al mismo tiempo, formar una capa metálica de mayor espesor que se incorpora integralmente con la superficie del artículo de vitrocerámica.

En vista del estado de la técnica descrito anteriormente, existe una necesidad genuina de artículos de vitrocerámica con resistencia, apariencia y facilidad de producción mejoradas. Los presentes inventores han inventado un nuevo proceso para modificar la superficie de los artículos de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio para producir artículos de cerámica de vidrio que satisfagan tales necesidades.

### Sumario de la invención

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio que comprende un cuerpo delimitado por al menos una superficie, teniendo al menos una parte de dicha superficie una capa superficial modificada con un mayor grado de cristalización que la del cuerpo debajo de dicha capa superficial modificada, caracterizado por que:

- en comparación con el cuerpo del producto debajo de dicha capa superficial modificada, dicha capa superficial modificada contiene una mayor cantidad de al menos un elemento químico promotor de la cristalización seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge y mezclas de los mismos; más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y y mezclas de los mismos; más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en Zn y Cu;
- dicha al menos una parte de dicha superficie que tiene una capa superficial modificada tiene una apariencia metálica; y
- el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo dentro de dicho cuerpo, y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización o el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo dentro de dicho cuerpo, y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización o el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno dentro de dicho cuerpo y tiene fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización.

De acuerdo con una realización preferida del producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio de la presente invención, la superficie del producto comprende al menos dos zonas que tienen capas superficiales modificadas con diferentes grados de cristalización.

De acuerdo con una realización del producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio de la presente

invención, el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo dentro de dicho cuerpo, y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización.

5 De acuerdo con otra realización del producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio de la presente invención, el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo dentro de dicho cuerpo, y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización.

10 De acuerdo con otra realización adicional del producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio de la presente invención, el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno dentro de dicho cuerpo, y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de P-espodumeno en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización.

15 De acuerdo con una realización preferida del producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio de la presente invención, el producto es una placa destinada a una placa de cocina que tiene dos lados principales paralelos, que debe colocarse por encima de los medios de cocción, en donde la vitrocerámica que constituye dicha placa es vitrocerámica transparente y la capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización cubre al menos una parte de su lado principal para disponerse frente a dichos medios de cocción. La vitrocerámica  
20 transparente puede o no ser coloreada.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de un producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio que comprende un cuerpo delimitado por al menos una superficie de un vidrio precursor de dicha vitrocerámica, caracterizado por que comprende las siguientes etapas a) -  
25 e), siendo las etapas b) y d) opcionales, pero llevándose a cabo al menos una de tales etapas:

- a) conformar el vidrio precursor de dicha vitrocerámica;
- b) depositar opcionalmente, sobre al menos una parte de la superficie de dicho vidrio, una  
30 cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización; seleccionándose dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos;
- c) tratar térmicamente dicho vidrio en condiciones que aseguren su ceramización;
- d) depositar opcionalmente, sobre al menos una parte de la superficie de la vitrocerámica obtenida, una cantidad  
35 efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización, seleccionándose dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos; seguido de tratamiento térmico a una temperatura entre la temperatura de nucleación y la temperatura máxima de ceramización; y
- e) eliminar el agente químico promotor de la cristalización depositado en la etapa b)  
y/o la etapa d) anterior y que permanece libre;
- 40 implementándose el tratamiento o los tratamientos térmicos en presencia de una cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización a un nivel de humedad de entre 1 y 20 g/m<sup>3</sup>.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo la etapa b).

45 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, el (los) tratamiento(s) térmico(s) en presencia de una cantidad efectiva de al menos un agente(s) químico(s) promotor(es) de la cristalización se implementa(n) a un nivel de humedad de entre 1 y 20 g/m<sup>3</sup>.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización se selecciona de compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge y mezclas de los  
50 mismos; más preferiblemente se selecciona de compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y y mezclas de los mismos; más preferiblemente se selecciona de compuestos y/o metales de Zn y Cu.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización se deposita en forma de nitrato, carbonato, cloruro y/u óxido.

El producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio de la presente invención tiene las ventajas técnicas de tener una apariencia atractiva, un módulo de ruptura incrementado y facilidad de producción. El procedimiento de la presente invención tiene las ventajas técnicas de la facilidad de implementación y la aplicabilidad general a  
60 productos de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio.

Las características y ventajas adicionales de la invención se expondrán en la descripción detallada que sigue, y en parte resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción o se reconocerán mediante la puesta en práctica de la invención tal como se describe en la descripción escrita y en las reivindicaciones de la misma.

Debe entenderse que la anterior descripción general y la siguiente descripción detallada se proporcionan meramente a modo de ejemplo de la invención y pretenden proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter de la invención tal como se reivindica.

## 5 Descripción detallada de la invención

Los materiales de vitrocerámica más comunes usados en placas de cocina y ventanas de horno son vitrocerámicas a base de aluminosilicato de litio (que contienen principalmente los siguientes óxidos:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ); a saber, aquellos que han cristalizado con fases cristalinas principales de soluciones sólidas de  $\beta$ -cuarzo o  $\beta$ -espodumeno (el vidrio precursor es capaz de cristalizar en forma de  $\beta$ -cuarzo y/o espodumeno). De manera característica, los productos de vitrocerámica de la presente invención, en al menos una parte de su superficie, tienen una capa superficial modificada cuyo grado de cristalización es mayor que el grado de cristalización de dicha vitrocerámica en su masa, es decir, dentro del cuerpo de dicho producto bajo dicha capa modificada.

La capa superficial modificada en cuestión no es de ninguna manera una capa añadida o una "capa superpuesta". Se entiende, al considerar el procedimiento de la invención expuesto a continuación (procedimiento de tratamiento de superficie implementado en el vidrio precursor y/o la vitrocerámica) que esta capa superficial resulta de una modificación de la superficie de la vitrocerámica, a lo largo de un pequeño espesor. El espesor de la capa superficial modificada es generalmente inferior a  $5\ \mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a  $2\ \mu\text{m}$ , más preferiblemente inferior a  $1\ \mu\text{m}$ , aún más preferiblemente del orden de  $0,3\ \mu\text{m}$ . La modificación en cuestión es una modificación del estado cristalino de la superficie, un aumento en el grado de cristalización y/o el cambio de la fase cristalina predominante y/o el cambio de la proporción de las diferentes fases cristalinas contenidas en la misma. La vitrocerámica, que constituye dicho producto, tiene un mayor grado de cristalización en al menos una parte de la superficie del producto que en el núcleo.

El producto de la invención, de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio, puede presentar cualquier forma. Por lo tanto, la superficie que delimita su cuerpo puede ser de cualquier forma. De manera característica, la vitrocerámica tiene, en al menos una parte de dicha superficie, una capa superficial modificada con un mayor grado de cristalización del que tiene en su volumen debajo de la capa superficial modificada.

Los productos de la invención pueden tener muchas variantes.

De acuerdo con una primera variante, en toda la superficie del producto, se encuentra una capa superficial modificada, de sustancialmente el mismo grado de cristalización, mayor que el de la vitrocerámica en el núcleo del producto.

De acuerdo con una segunda variante, en solo una parte de la superficie del producto, se encuentra una capa superficial modificada, que es continua (es decir, en una sola pieza) o discontinua (es decir, en varias piezas), del mismo grado de cristalización, mayor que el de la vitrocerámica en el núcleo del producto y, por lo tanto, también mayor que el del resto del área superficial del producto donde no se encuentra la capa superficial modificada.

De acuerdo con una tercera variante, en una parte de dicha superficie, se encuentra una primera capa superficial modificada que es continua o discontinua, cuyo grado de cristalización es mayor que el de la vitrocerámica en el núcleo del producto; y, en al menos otra parte de dicha superficie, se encuentra al menos una segunda capa superficial modificada, que es continua o discontinua, cuyo grado de cristalización es mayor que el de la vitrocerámica en el núcleo del producto, pero diferente al de dicha primera capa superficial modificada. Por lo tanto, el número de capas superficiales modificadas puede ser  $n$  ( $n \geq 2$ ), todas con diferentes grados de cristalización más altos que los de la vitrocerámica en el núcleo. Todas esas capas superficiales modificadas en combinación cubren la totalidad o una parte de la superficie del producto de vitrocerámica. Por lo tanto, con respecto a esta tercera variante, el producto de vitrocerámica, en al menos dos zonas de su superficie, tiene capas superficiales modificadas con diferentes grados de cristalización, pero todos más altos que el del "núcleo", que es el cuerpo que se encuentra bajo la capa superficial modificada.

Los productos de la invención de acuerdo con la segunda y tercera variantes expuestas anteriormente no tienen el mismo grado de cristalización en toda el área superficial. Este tipo de producto de la invención es particularmente preferido.

Los productos de la invención pueden tener las siguientes variantes:

- el producto de vitrocerámica tiene, dentro de su cuerpo, una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo mientras que tiene, en al menos una parte de la superficie de dicho cuerpo, una capa superficial modificada (que es continua o discontinua) que tiene una solución sólida de  $\beta$ -cuarzo más densa como fase cristalina predominante (de ninguna manera se excluye que pueda tener, en al menos dos zonas de dicha superficie, múltiples capas superficiales modificadas que tienen una solución sólida de  $\beta$ -cuarzo con diferente densidad como fases cristalinas predominantes); o
- el producto de vitrocerámica tiene, dentro de su cuerpo, una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -

5 cuarzo y, en al menos una parte de la superficie de dicho producto, una capa superficial modificada (que es continua o discontinua) que tiene una solución sólida de  $\beta$ -espodumeno como fase cristalina predominante (de ninguna manera se excluye que pueda tener, en al menos dos zonas de dicha superficie, múltiples capas superficiales modificadas que tienen una solución sólida de  $\beta$ -espodumeno con diferentes densidades como fases cristalinas predominantes); o

- 10 - el producto de vitrocerámica tiene, dentro de su cuerpo, una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno y, en al menos una parte de la superficie de dicho cuerpo, una capa superficial modificada (que es continua o discontinua) que tiene una solución sólida de  $\beta$ -espodumeno más densa como fase cristalina predominante, con cristales opcionales de tipo rutilo o espinela (de ninguna manera se excluye que tenga, en al menos dos zonas de dicha superficie, múltiples capas superficiales modificadas que tengan una solución sólida de  $\beta$ -espodumeno más densa con diferentes grados de cristalización como fases cristalinas predominantes, junto con cristales de tipo rutilo o espinela.

15 Los productos de la invención que no son homogéneos en cuanto al grado de cristalización están marcados por su procedimiento de preparación. Llevan la firma de los procesos de fabricación. Es decir, la capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización tiene mayores cantidades de ciertos elementos promotores de la cristalización que el cuerpo debajo de la capa superficial modificada de los productos. Tales elementos promotores de la cristalización se seleccionan del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos; preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge y mezclas de los mismos; más preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y y mezclas de los mismos; más preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en Zn y Cu. La diferencia del nivel de elementos promotores de la cristalización en el cuerpo y la capa superficial modificada puede ser grande o pequeña y varía según la composición de las fases de vitrocerámica y cristalización y sus densidades, la naturaleza de los agentes promotores de la cristalización, así como del nivel deseado de diferencia en los grados de cristalización entre el cuerpo y las capas superficiales modificadas. Si el cuerpo del producto de vitrocerámica está esencialmente libre del elemento promotor de la cristalización, la capa superficial modificada puede contener trazas del mismo. Además, la capa superficial modificada puede estar cubierta adicionalmente por una capa de óxido(s) de al menos un elemento químico que promueve la cristalización. Tal capa de óxido generalmente tiene un espesor de aproximadamente menos de  $2\ \mu\text{m}$ , preferiblemente menos de  $1\ \mu\text{m}$ , más preferiblemente del orden de  $0,2\ \mu\text{m}$ . A continuación, se analizará que la presencia de dicha capa de óxido(s) del elemento promotor de la cristalización se puede unir a la humedad presente durante el tratamiento superficial del vidrio precursor o la vitrocerámica utilizando los agentes promotores de la cristalización.

35 Tal como se ha indicado anteriormente, los productos de la invención pueden tener cualquier forma. De manera ventajosa, tienen forma de placa (es decir, de placas de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio que tienen dos lados principales paralelos y generalmente de bajo espesor), especialmente para el uso indicado anteriormente como placas de cocina y/o ventanas de horno y similares. Dichas placas pueden ser planas, pero no están limitadas a dicha configuración. Dichas placas pueden ser redondeadas, pueden comprender el plegado como se divulga en la patente de Estados Unidos n.º 5.968.219, o deformaciones como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.931.152.

40 En este contexto de las placas, las realizaciones preferidas de los productos de vitrocerámica de la presente invención incluyen:

- 45 - en al menos la superficie de uno de los dos lados principales, la placa tiene una capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización que en el cuerpo de la placa. Cuando la placa es una placa de cocina, la superficie del lado superior puede modificarse y decorarse, de manera ventajosa, de acuerdo con la presente invención. Las zonas de calentamiento, las zonas de control y similares, se pueden definir y marcar notablemente de este modo. Estas diferentes zonas pueden modificarse para tener diferente brillo u opacidad con diferentes grados de cristalización, o para tener diferentes colores.
- 50 - la vitrocerámica que constituye la placa, que está destinada a constituir una placa de cocina, que se coloca por encima de los medios de cocción, es una vitrocerámica transparente, estando coloreada o no (suficientemente transparente para que el efecto decorativo buscado, después y obtenido (el aspecto metálico) puede apreciarse) y la capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización cubre al menos una parte del lado principal de dicha placa para disponerse frente a dichos medios de cocción/elementos de calentamiento. Desde este concepto, se decora el lado inferior de una placa de cocina. La "sobrecristalización" puede garantizar, además del efecto decorativo, una mejora de las propiedades mecánicas del lado decorado (lado inferior), que es muy apreciable.

60 Los productos de vitrocerámica de la presente invención se basan en vidrio de aluminosilicato de litio. Se ha visto que las vitrocerámicas en cuestión son las más conocidas de este tipo (que se obtienen de los vidrios precursores  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ), es decir, aquellas que contienen solución sólida de  $\beta$ -cuarzo o  $\beta$ -espodumeno como fase cristalina principal. Estas vitrocerámicas son bien conocidas por el experto en la materia.

65 De una manera completamente no limitativa, se puede dar indicación de que la vitrocerámica de la invención se

puede obtener notablemente de las vitrocerámicas que se describen en las patentes de los Estados Unidos n.º 5.070.045, n.º 5.446.008, la solicitud francesa n.º FR- A-2.766.816 y publicación de solicitud de patente japonesa n.º JP-A-11100229.

5 Los productos de vitrocerámica de la presente invención tienen, en el núcleo, una composición clásica en peso basada, por lo tanto, en SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>O, conteniendo también generalmente MgO, ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y, además, pueden contener BaO, SrO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O. Dichas vitrocerámicas contienen, de manera ventajosa, una cantidad efectiva y sin exceso de al menos un agente de afinado, y, opcionalmente, una cantidad efectiva de al menos un colorante, generalmente seleccionado de CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, NiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y CeO<sub>2</sub>, y mezclas de los mismos. El experto en la materia sabe gestionar la incorporación de los agentes de afinado. El agente de afinado se incorpora generalmente a menos del 3 % en peso, deseablemente menos del 2 % en peso de este tipo de compuestos.

10 Tal como se indica en la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pueden incorporar como agente de afinado, en las siguientes cantidades:

15	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 1,5
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 1,5
	Con As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 - 1,5 (% en peso).

De manera similar, se pueden incorporar otros agentes de afinado, tales como SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, fluoruros, sulfuros o sulfatos, solos o en una mezcla.

20 En cuanto a la incorporación opcional de colorante(s), es bien conocida por el experto en la materia.

De manera puramente ilustrativa, se menciona aquí que el solicitante prepara notablemente placas de vitrocerámica que tienen una composición tal como se indica en la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045, coloreadas con vanadio y que tienen una solución sólida de β-cuarzo como fase cristalina predominante (placas negras transparentes-IR comercializadas bajo la marca registrada Kerablack®) y placas de vitrocerámica que tienen una composición tal como se indica en el documento FR-A-2,766,816, que están coloreada o no con cerio (placas translúcidas, que se comercializan bajo la marca registrada Kerawhite® (no coloreadas) o Kerabisque® (que están coloreadas con cerio)). Dichas placas pueden ser tratadas, de manera ventajosa, de acuerdo con la presente invención (véase más adelante) para formar los productos de vitrocerámica de la presente invención.

30 De acuerdo con su segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar productos de vitrocerámica tratados, tal como se ha descrito anteriormente. Ya se ha entendido que se trata de un procedimiento de preparación de productos de vitrocerámica que incorpora un tratamiento superficial de una naturaleza específica. Dicho tratamiento superficial puede implementarse antes y durante la ceramización y/o después de dicha ceramización.

40 De manera más general, de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio que comprende un cuerpo delimitado por al menos una superficie de un vidrio precursor de dicha vitrocerámica, caracterizado por que comprende las siguientes etapas a)-e), en el que se lleva a cabo al menos una de las etapas b) y d):

- a) conformar el vidrio precursor de dicha vitrocerámica;
- b) depositar opcionalmente, sobre al menos una parte de la superficie de dicho vidrio, una cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización; seleccionándose dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos;
- c) tratar térmicamente dicho vidrio en condiciones que aseguren su ceramización;
- d) depositar opcionalmente, sobre al menos una parte de la superficie de la vitrocerámica obtenida, una cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización, seleccionándose dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos; seguido de tratamiento térmico a una temperatura entre la temperatura de nucleación y la temperatura máxima de ceramización; y
- e) eliminar el agente químico promotor de la cristalización depositado en la etapa b) y/o la etapa d) anterior y que permanece libre;
- 55 implementándose el tratamiento o los tratamientos térmicos en presencia de una cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización a un nivel de humedad de entre 1 y 20 g/m<sup>3</sup>.

60 De acuerdo con una primera variante del procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo la etapa b). Más preferiblemente, dicho procedimiento comprende las etapas a), b), c) y e) anteriores, pero no la etapa d). Esta variante evita la implementación de un tratamiento térmico adicional de la placa vitrocerámica ceramizada con el fin de modificar el área de la superficie. Se puede considerar que un solo tratamiento térmico asegura la cristalización clásica ("ceramización" o "ceramizado") del vidrio precursor, así como la modificación de la superficie.

- De acuerdo con una segunda variante del procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo la etapa d). Preferiblemente, dicho procedimiento comprende las etapas a), c), d) y e) anteriores, pero no la etapa b). Dicho al menos un elemento químico promotor de la cristalización se incorpora en la superficie de un sustrato ceramizado en una etapa posterior a la ceramización. Por lo tanto, se necesita una etapa de modificación de la superficie posterior a la ceramización.
- De acuerdo con una tercera variante, dicho procedimiento comprende las etapas a), b), c), d) y e) anteriores. Se usa al menos un elemento químico que promueve la cristalización antes, durante y después de la ceramización. Por supuesto, se pueden usar los mismos o diferentes tipos de agentes promotores de la cristalización en diferentes etapas. Su efecto respectivo se acumula en la misma o en diferentes zonas de la superficie, de acuerdo con su zona de uso respectiva para lograr el resultado final de modificación de superficie previsto.
- La clave del procedimiento de la invención es, por lo tanto, el uso, en la superficie, de al menos un agente químico promotor de la cristalización, para generar la capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización tal como se ha expuesto anteriormente. Dicho al menos un agente se deposita sobre el área superficial deseada y surte efecto durante el tratamiento térmico, incluyendo el tratamiento térmico básico de ceramización y el tratamiento térmico adicional posterior a la ceramización.
- Dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización se deposita sobre toda la superficie o solo sobre una parte de la superficie (de manera continua o discontinua). El mismo agente químico promotor de la cristalización puede usarse en diferentes cantidades o concentraciones; o al menos dos agentes químicos promotores de la cristalización diferentes pueden usarse en diferentes zonas de dicha superficie. Se concibe que el producto de la invención puede prepararse así en cualquiera de sus variantes expuestas anteriormente.
- Una parte del al menos un agente químico promotor de la cristalización no está destinada a integrarse en la estructura de la capa superficial modificada. Esta parte se elimina en la etapa e) del procedimiento de la invención generalmente mediante, por ejemplo, soplado o lavado, si está en forma de polvo. Solo la fracción de dicho elemento químico que se puede eliminar, es decir, que permanece libre, se elimina de hecho en la etapa e) del procedimiento de la invención. Esta fracción es la que no ha quedado atrapada en la superficie en forma de capa de óxido, ni atrapada en la capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización.
- Los inventores han descubierto que el efecto promotor de la cristalización, así como la formación de una capa de óxido por el agente promotor de la cristalización, depende en gran medida del nivel de humedad de la atmósfera en la que se lleva a cabo el tratamiento térmico en presencia del agente promotor de la cristalización. Más concretamente, el nivel de humedad parece influir en la presencia o no de la capa de óxido formada por el agente, en el mayor grado de cristalización en la capa superficial modificada que se busca y en la intensidad de la apariencia metálica manifestada después de dicho tratamiento promotor de la cristalización. El vapor de agua presente en la atmósfera de tratamiento (ceramización cuando se dice que al menos un agente se deposita en la superficie del vidrio precursor y recocido cuando se dice que al menos un agente se deposita en la superficie de la vitrocerámica ceramizada) parece ser un catalizador de reacción. Cuanto mayor es la humedad en la atmósfera, más intensa es la apariencia metálica en las superficies tratadas. Se observaron desviaciones significativas a simple vista en la intensidad del aspecto metálico a diferentes niveles de humedad entre 1 g/m<sup>3</sup> (aspecto metálico no muy brillante) y 20 g/m<sup>3</sup> (aspecto metálico brillante) de la atmósfera de tratamiento.
- Cabe señalar, dentro del contexto de la presente invención, la aplicación de los tratamientos térmicos de ceramización y/o de recocido posterior a la ceramización a un nivel de humedad atmosférica de tratamiento de entre 1 y 20 g/m<sup>3</sup>. Preferiblemente, se controla el nivel de humedad.
- No se recomienda operar a niveles superiores (no obstante, se harán controles para verificar la calidad de los productos obtenidos) y a niveles inferiores. En este último contexto, la capa superficial de "sobreceramización" *a priori* ya no estará coronada por una capa de óxido de dicho al menos un elemento químico promotor de la cristalización. La capa superficial modificada contendrá trazas del elemento del agente promotor de la cristalización.
- En cuanto a la naturaleza de dicho agente químico promotor de la cristalización, tal como se ha descrito anteriormente, generalmente se selecciona de los compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona de los compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge y mezclas de los mismos, más preferiblemente se selecciona de los compuestos y/o metales de Z, Cu, Zr, La, Nb, Y y mezclas de los mismos; y más preferiblemente se selecciona de los compuestos y/o metales de Zn y Cu.
- Se ha observado, de manera incidental, que el elemento Cu presenta una acción promotora de la cristalización particularmente fuerte.
- El experto en la materia tiene incluso que dominar de hecho la fuerza de la acción desarrollada seleccionando notablemente la naturaleza del elemento en cuestión y su cantidad de uso, así como las condiciones, tales como la temperatura, bajo las cuales se permite que dicho elemento actúe. En efecto, el experto en la materia ha comprendido que, si la fuerza de la acción desarrollada es excesiva, el producto puede debilitarse de manera

considerable.

Con referencia a dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización, se puede indicar, además, que generalmente se deposita en la superficie del vidrio precursor o de la vitrocerámica en forma de nitrato, carbonato, cloruro y/u óxido.

Se recomienda más particularmente el depósito de ZnO o CuO.

En general, dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización se deposita en forma sólida o en forma líquida.

Se puede depositar notablemente en forma de polvo, puro o diluido en una carga inerte (neutra con respecto al efecto buscado). Dicho polvo también puede haberse diluido en un aglutinante que permite la implementación de dicha técnica de deposición.

Por lo tanto, se puede depositar en forma líquida. Pueden utilizarse, por tanto, soluciones, suspensiones, que son más o menos viscosas, incluso sol-geles.

El procedimiento de deposición está obviamente adaptado a la forma en que se encuentra dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización. Se puede prever la deposición a mano, con un pincel, con un rodillo, como aerosol, mediante serigrafía o mediante calcomanía. Esta lista de técnicas no es exhaustiva.

Se recomienda más particularmente hacer una deposición selectiva de dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización mediante serigrafía, habiéndose mezclado dicho al menos un agente con un aglutinante adecuado. Dicho aglutinante no perturba la acción de dicho al menos un agente en la medida en que se descompone a la alta temperatura del tratamiento térmico.

El procedimiento de la invención se implementa, de manera ventajosa, para la preparación de productos en forma de placas (véase más arriba). Con este fin, en la etapa a), el vidrio precursor de vitrocerámica se forma en una placa, y el al menos un agente promotor de la cristalización se deposita sobre al menos una parte de la superficie de uno y/u otro de los dos lados principales de dicha placa. La placa puede haber sido ceramizada (como en la etapa d)) o no ceramizada (como en la etapa b)) cuando se deposita el agente promotor de la cristalización.

La invención, en sus aspectos de producto y procedimiento, se ilustra ahora de una manera absolutamente no limitativa mediante los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

La placa de referencia, que se comercializa bajo la marca registrada Kerablack®, es una placa que se obtiene de acuerdo con el Ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045. El precursor de vidrio tiene la composición en peso dada en la Tabla 1 de dicha patente de los Estados Unidos; contiene V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como colorante. El ciclo de ceramización implementado bajo atmósfera ambiente es el especificado en las columnas 5 y 6 de dicha patente. La vitrocerámica que constituye la placa tiene una solución sólida de β-cuarzo como fase cristalina predominante. (El experto en la materia no ignora que se encuentran trazas de β-espodumeno en esta placa de vitrocerámica, sin embargo, solo a una profundidad relativamente grande, pero no en el área de superficie muy cercana: véase la siguiente Tabla 1).

La invención se implementa con el fin de tratar toda la superficie de un lado principal de dicha placa de vitrocerámica Kerablack®.

El polvo de ZnO se depositó uniformemente sobre toda la superficie de un lado principal del vidrio precursor en forma de placa, a una velocidad de aproximadamente 1 g/cm<sup>2</sup> (la composición del vidrio precursor aparece en la Tabla 1 de la patente de los Estados Unidos n.º 5.070.045). El conjunto resultante se ceramiza mediante el mismo ciclo de ceramización implementado bajo la misma atmósfera ambiente que la especificada anteriormente para la placa de referencia (columnas 5 y 6 de la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045).

Después del tratamiento térmico de ceramización, se envía una bocanada de aire sobre la superficie que soporta el ZnO para eliminar el polvo residual de dicha superficie. La superficie así tratada de la placa de vitrocerámica obtenida ("Kerablack® tratado con ZnO") posee una apariencia metálica pronunciada.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) muestra que esta placa contiene una capa superficial modificada que comprende una solución sólida de β-espodumeno como fase cristalina predominante. Las mediciones de DRX se realizaron mediante un procedimiento que es familiar para el experto en la materia, y se conoce como la medición de la "Difracción del ángulo de incidencia de pastoreo: GIAD". La siguiente Tabla 1 compara las intensidades del pico de β-espodumeno para dos muestras: la placa Kerablack® de la técnica anterior y la placa "Kerablack® tratada con ZnO" de la invención.

Tabla 1

Profundidad ( $\mu\text{m}$ )*	Intensidad relativa del pico de $\beta$ -espodumeno para la placa de referencia (Kerablack®)	Intensidad relativa del pico de $\beta$ -espodumeno para la placa de la invención ("Kerablack® tratada con ZnO")
2,1	-	5,943
2,8	-	6,703
4,8	-	9,149
6,9	-	10,163
10,3	-	12,029
13,7	508	13,876
17	687	13,732

\* la profundidad analizada es una función del ángulo de incidencia de los rayos.

5 Se observó, además, una capa de ZnO sobre la capa superficial de  $\beta$ -espodumeno de la placa de la invención.

Se observó también una mejora de la resistencia mecánica del lado tratado (con ZnO). Las mediciones de resistencia mecánica se realizaron de acuerdo con la norma ASTM F394-78 en un muestreo de al menos 7 placas de prueba. La placa Kerablack® de referencia tiene una MOR (módulo de ruptura) medio de  $215 \pm 28$  MPa, mientras que la placa "Kerablack® tratada con ZnO" de la invención tiene un MOR medio de  $256 \pm 5$  MPa; y esto representa una ganancia cercana al 20 %.

#### Ejemplo 2

15 Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto por las siguientes diferencias:

- el polvo de ZnO se mezcló bien con un medio orgánico a base de aceite de pino;
- la mezcla se depositó en una parte de la superficie de solo uno de los lados principales del vidrio precursor mediante serigrafía de acuerdo con un patrón determinado.

20 La viscosidad de la mezcla de polvo de ZnO y medio orgánico se ajustó para que la técnica de serigrafía fuera adecuada para depositar dicha mezcla.

25 Se desarrolló una apariencia metálica pronunciada, pero solo en las áreas donde se había depositado dicha mezcla.

#### Ejemplo 3

30 En este ejemplo, el polvo de ZnO se depositó sobre toda la superficie de un lado principal de una placa Kerablack® de vitrocerámica ceramizada.

El depósito se realizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 (sobre vitrocerámica en lugar de sobre vidrio precursor de dicha vitrocerámica).

35 El conjunto resultante (placa de vitrocerámica + polvo de ZnO, en toda la superficie de uno de los lados principales) se trató luego con calor. Se sometió a un ciclo de recocido a  $950$  °C durante 15 minutos. Una vez que se eliminó el polvo residual de ZnO (por soplado con aire), se observó un aspecto metálico en el lado tratado, que es esencialmente idéntico al observado en el Ejemplo 1.

#### Ejemplo 4

40 Se implementaron los procedimientos del Ejemplo 1 excepto:

45 La placa de referencia era una placa que se obtiene de acuerdo con el Ejemplo 1 de la solicitud de patente francesa n.º FR-A-2.766.816, que se comercializa bajo la marca registrada Kerawhite®. El vidrio precursor tiene la composición en peso dada en la página 4 de dicha solicitud. El ciclo de ceramización, que se implementó en atmósfera ambiente, se especifica en el Ejemplo 1 de dicha solicitud. La vitrocerámica que constituye la placa tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno.

La invención se implementó depositando polvo de ZnO sobre toda la superficie de un lado principal de la placa de

vidrio precursor. Dicho vidrio tiene la composición descrita en el documento FR-A-2.766.816 anterior y el conjunto (placa de vidrio + polvo de ZnO, sobre la totalidad de uno de sus lados principales) se ceramiza tal como se describe en esta referencia.

- 5 El lado tratado de la placa "Kerawhite® tratada con ZnO" tenía una apariencia iridiscente, así como una resistencia mecánica mejorada: MOR =  $176 \pm 6$  MPa. Un lado no tratado (uno de los lados principales) de la placa Kerawhite® de referencia tenía una resistencia mecánica menor: MOR =  $114 \pm 2$  MPa.

#### Ejemplo 5

- 10 Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se utilizó un elemento promotor de cristalización diferente: cobre en lugar de zinc. De hecho, el óxido de cobre, CuO, se utilizó en la placa de vidrio precursor de una placa Kerablack®.

- 15 Después del ciclo de ceramización y la eliminación del polvo residual de CuO, la vitrocerámica "Kerablack® tratada con CuO" tiene un aspecto metálico superficial muy pronunciado. Este aspecto metálico indica la presencia de  $\beta$ -espodumeno. Un estudio de difracción X por el método GLAD descrito anteriormente arrojó las siguientes conclusiones.

Tabla 2

Profundidad ( $\mu\text{m}$ )*	Intensidad relativa del pico de $\beta$ -espodumeno para la placa de referencia (Kerablack®)	Intensidad relativa del pico de $\beta$ -espodumeno para la placa de la invención ("Kerablack® tratada con CuO")
1	-	25.240
2	-	87.458
5,5	-	162,327
10,3	-	410.245

- 20 Estas cifras demuestran que el mayor grado de cristalización de  $\beta$ -espodumeno en la capa superficial modificada se debió al depósito de la capa de CuO sobre la superficie de la placa.

#### Ejemplo 6

- 25 Se repitió el Ejemplo 5, excepto que polvo de óxido de cobre (CuO) diluido en polvo de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se depositó en la superficie del vidrio precursor de vitrocerámica. Se depositó una mezcla 50/50 (en peso) en una proporción de  $1 \text{ g/cm}^2$ . El efecto metálico obtenido fue menor que el obtenido en el Ejemplo 4.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio que comprende un cuerpo delimitado por al menos una superficie, teniendo al menos una parte de dicha superficie una capa superficial modificada con un mayor grado de cristalización que el del cuerpo debajo de dicha capa superficial modificada, de manera que:
- en comparación con el cuerpo debajo de la capa superficial modificada, dicha capa superficial modificada contiene una mayor cantidad de al menos un elemento químico promotor de la cristalización seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos;
  - dicha al menos una parte de dicha superficie que tiene una capa superficial modificada tiene una apariencia metálica; y **caracterizado por que**
  - el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo dentro de dicho cuerpo y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización o el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -cuarzo dentro de dicho cuerpo, y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización o el producto tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno dentro de dicho cuerpo, y tiene una fase cristalina predominante de solución sólida de  $\beta$ -espodumeno en dicha capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización.
2. Producto de vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elemento promotor de la cristalización se selecciona del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge y mezclas de los mismos.
3. Producto de vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elemento promotor de la cristalización se selecciona del grupo que consiste en Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y y mezclas de los mismos.
4. Producto de vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elemento promotor de la cristalización se selecciona del grupo que consiste en Zn y Cu.
5. Producto de vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho producto, en al menos dos zonas de dicha superficie, tiene capas superficiales modificadas con diferentes grados de cristalización.
6. Producto de vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que es una placa destinada a placa de cocina, que tiene dos lados principales paralelos, que debe colocarse por encima de los medios de cocción, en el que la vitrocerámica que constituye dicha placa es una vitrocerámica transparente y la capa superficial modificada que tiene un mayor grado de cristalización cubre al menos una parte de su lado principal que se dispone frente a dichos medios de cocción.
7. Procedimiento para preparar un producto de vitrocerámica a base de aluminosilicato de litio que comprende un cuerpo delimitado por al menos una superficie a partir de un vidrio precursor de dicha vitrocerámica, de manera que comprende las siguientes etapas a)-e), siendo las etapas b) y d) opcionales, pero llevándose a cabo al menos una de dichas etapas:
- a) conformar el vidrio precursor de dicha vitrocerámica;
  - b) depositar opcionalmente, sobre al menos una parte de la superficie de dicho vidrio, una cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización, seleccionándose dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización de compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos;
  - c) tratar térmicamente dicho vidrio en condiciones que aseguren su ceramización;
  - d) depositar opcionalmente, sobre al menos una parte de la superficie de la vitrocerámica obtenida, una cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización, seleccionándose dicho al menos un agente químico promotor de la cristalización de compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge, V, Sn y mezclas de los mismos, seguido de tratamiento térmico a una temperatura entre la temperatura de nucleación y la temperatura máxima de ceramización; y
  - e) eliminar el agente químico promotor de la cristalización depositado en la etapa b) y/o la etapa d) anterior y que permanece libre;
- implementándose el tratamiento o los tratamientos térmicos en presencia de una cantidad efectiva de al menos un agente químico promotor de la cristalización a un nivel de humedad de entre 1 y 20 g/m<sup>3</sup>.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se lleva a cabo la etapa b).
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el al menos un agente químico promotor de la cristalización se selecciona de compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y, Ti, Ge y mezclas de los mismos.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el al menos un agente químico promotor de la cristalización se selecciona de compuestos y/o metales de Zn, Cu, Zr, La, Nb, Y y mezclas de los mismos.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que el al menos un agente químico promotor de la cristalización se selecciona de compuestos y/o metales de Zn y Cu.