



(11) **EP 2 817 265 B9**

(12) **KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(15) Korrekturinformation:
Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)
Korrekturen, siehe
Beschreibung
Zahlreiche Schreibfehler geringer Bedeutung

(51) Int Cl.:
C03B 5/225 (2006.01) **C03C 10/12** (2006.01)
C03C 1/00 (2006.01) **C03C 3/085** (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) **C03C 3/095** (2006.01)

(48) Corrigendum ausgegeben am:
19.12.2018 Patentblatt 2018/51

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/053187

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
04.07.2018 Patentblatt 2018/27

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/124240 (29.08.2013 Gazette 2013/35)

(21) Anmeldenummer: **13704477.2**

(22) Anmeldetag: **18.02.2013**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUM-ALUMO-SILICAT-GLASKERAMIKEN**
METHOD FOR PRODUCING LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASS-CERAMICS
PROCÉDÉ DE FABRICATION DE VITROCÉRAMIQUES D'ALUMINOSILICATE DE LITHIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **22.02.2012 DE 102012202695**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.12.2014 Patentblatt 2015/01

(73) Patentinhaber: **Schott AG**
55122 Mainz (DE)

(72) Erfinder:
• **LENTES, Frank-Thomas**
55411 Bingen (DE)
• **NAUMANN, Karin**
55270 Ober-Olm (DE)

- **SCHIFFNER, Ulrich**
55126 Mainz (DE)
- **SIEBERS, Friedrich**
55283 Nierstein (DE)
- **MÜLLER, Christian**
55122 Mainz (DE)
- **SCHÖNBERGER, Klaus**
55127 Mainz (DE)
- **WEISS, Evelin**
55131 Mainz (DE)

(74) Vertreter: **Mehler Achler**
Patentanwälte Partnerschaft mbB
Bahnhofstraße 67
65185 Wiesbaden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 837 312 WO-A1-2012/010278
WO-A2-2010/040443 DE-A1-102010 032 113

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken.

[0002] Bei der Herstellung von Glas wird ein Gemenge in eine Schmelzwanne eingebracht und das Gemenge erschmolzen, wobei das Gemenge zunächst in das Stadium der Gemengehaufenphase überführt wird, die auch als Rauschmelze bezeichnet wird, die den Einschmelzvorgang des Gemenges beschreibt.

Hierbei bildet sich eine Gemengedecke aus, unterhalb der die Schmelze sich in Form einer linksdrehenden Hauptströmungswalze bewegt. Von dieser Strömungswalze löst sich teilweise ein heißer Schmelzenstrom ab, der nach oben aufsteigt. Dieser Punkt wird als thermischer Quellpunkt bezeichnet. Der Quellpunkt markiert in einer Schmelzwanne den Übergang von dem ersten Bereich in den zweiten Bereich der Wanne.

In "Glastechnische Fabrikationsfehler", herausgegeben von H. Jepsen-Marwedel und R. Brückner, 4. Auflage, Springer-Verlag wird beschrieben, dass unter dem Einfluss hoher Temperaturen in der Schmelzwanne sich auf der Oberfläche des Gemenges eine dünne Schmelzschicht ausbildet, deren Dicke nur einige Millimeter beträgt und die unter der Einwirkung der Schwerkraft abfließt. Durch die aus dem Innern des Gemenges ausbrechenden Gase, die große Blasen bilden und die Schmelzschicht löchrig erscheinen lassen, wird die neugebildete Glasschmelze vom Gemenge abgedrängt.

[0003] Im Wesentlichen wird das Gemenge durch die unter den Gemegeteppich eintauchende Glasströmung erhitzt und aufgeschmolzen. Das an der heißen Schmelzfront an der Gemegeunterseite gebildete Reaktionsgas dringt in die poröse Gemegeschicht ein und strömt durch die Hohlräume nach oben.

[0004] Der Temperaturanstieg im Innern der Gemegeschicht verläuft langsam, so dass genügend Zeit für den Ablauf der Schmelzreaktionen bleibt. Die Reaktionen in der Gemengehaufenphase sind für die einzelnen Glassysteme verschieden. Allgemein gilt jedoch, dass zuerst die aktiveren Komponenten durch Feststoffreaktionen feste Lösungen und eutektische Phasen bilden, die dann durch Ausbildung von Schmelze die weiteren Reaktionen auch zwischen den reaktionsträgeren Gemegebestandteilen beschleunigen.

[0005] Während der Rauschmelze sind bis ca. 1400 °C silikatbildende Reaktionen abgeschlossen und anschließend werden die restlichen Quarzkörner, Al₂O₃-Körner und zirkonhaltige Körner aufgelöst. Für die Geschwindigkeit der Auflösung ist neben der Temperatur die Menge der ungelösten Körner und ihre Größe bestimmend.

[0006] Mit dem Gemenge kommen bis zu 20 Gew% Gase, die an die Rohstoffe gebunden sind, in die Schmelzwanne. Durch die Zersetzung dieser Rohstoffe, insbesondere der Carbonate, wird eine riesige Menge an Gasen frei, von denen die Hauptmenge während der Gemengehaufenreaktion und der Rauschmelze an die Ofenatmosphäre abgegeben wird. Der in Form von Blasen nach der Rauschmelze noch verbliebene Rest von etwa 0,001 bis 0,1 Vol.% der freigesetzten Gasmenge sowie die gelöst in der Schmelze verbliebenen Gase müssen während der nachfolgenden Läuterprozesse entfernt bzw. auf ein nicht mehr störendes Maß reduziert werden.

[0007] Vor allem während des Auflöseprozesses von Sandkörnern und zirkonhaltigen Körnern entstehen an diesen feine Gasbläschen, die ebenfalls aus der Glasschmelze entfernt werden müssen.

[0008] Dem Gemenge können auch Scherben, bevorzugt arteigene Scherben in einer Konzentration bis über 50% zugesetzt werden.

[0009] Es ist Aufgabe der Läuterung, die noch vorhandenen Blasen zu entfernen, die Konzentration gelöster Gase, die Anlass zum Nachgasen sein könnten, zu vermindern und die Schmelze zu homogenisieren. Hierzu werden in der Glastechnik thermische, mechanische und chemische Läuterverfahren oder eine Kombination derselben eingesetzt.

[0010] Alle verfahrenstechnischen Maßnahmen zur Läuterung haben zum Ziel, die Aufstiegsgeschwindigkeit v von Blasen und damit die Zeit für den Blasenauftstieg zu verkürzen. Die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit v von Blasen mit einem Durchmesser d ist nach Stokes gegeben durch:

$$v = \frac{1}{18} \frac{g \rho d^2}{\eta}.$$

(g : Erdbeschleunigung; ρ : Dichte der Glasschmelze, η : Viskosität der Glasschmelze) Um die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit zu erhöhen, kann man im Wesentlichen zwei Parameter verändern: den Durchmesser der Blasen d vergrößern (sehr wirksam wegen d^2) und/oder die Viskosität der Glasschmelze durch Temperaturerhöhung im Läuterbereich verringern.

[0011] In der DE 199 39 771 A1 wird beschrieben, dass allgemein zwei prinzipielle Läuterverfahren bekannt sind, die sich im Wesentlichen durch die Art und Weise der Läutergaserzeugung unterscheiden.

[0012] Bei den physikalischen Läuterverfahren wird die Viskosität der Glasschmelze durch Temperaturerhöhung erniedrigt. Zur Erniedrigung der Viskosität werden daher während der Läuterung höhere Temperaturen in der Glasschmelze eingestellt als im Einschmelz- und Abstehbereich. Je höher die Läutertemperatur gewählt werden kann, umso effektiver

ist die Blasenentfernung aus der Schmelze. Dabei sollte die Viskosität der Schmelze möglichst $< 10^2$ dPa·s betragen. Die maximal zulässige Läutertemperatur wird aber durch die Temperaturbeständigkeit des Wandmaterials des jeweils verwendeten Schmelzaggregates begrenzt und liegt in konventionellen Schmelzwannen bei ca. 1720 °C.

[0013] Am häufigsten werden chemische Läuterverfahren verwendet. Das Prinzip besteht darin, dass dem Gemenge Verbindungen zugesetzt werden, die sich entweder zersetzen und Gase entstehen lassen oder die bei höheren Temperaturen flüchtig sind, oder die in einer Gleichgewichtsreaktion bei höheren Temperaturen Gase abgeben. Diese jeweiligen Gase diffundieren in die vorhandenen Blasen ein und vergrößern sie. Zur ersten Gruppe der Verbindungen gehört beispielsweise Natriumsulfat, das z.B. zur Läuterung von Kalk-Natron-Gläsern eingesetzt wird. Die Abgabe von SO_2 und O_2 erfolgt dabei in einem Temperaturbereich von 1100 °C bis 1450 °C mit einem Maximum bei 1380 °C. Dieser Temperaturbereich entspricht in etwa dem Läuterbereich solcher Gläser.

[0014] Zur zweiten Gruppe der Verbindungen gehören beispielsweise Natriumchloride und zur letzten Gruppe der Verbindungen gehören polyvalente Oxide wie As_2O_3 oder SnO_2 .

[0015] Aus der DE 199 39 787 A1 sind Gläser für die Erzeugung von transparenter, eingefärbter Glaskeramik bekannt, bei deren Herstellung unter anderem SnO_2 oder Sulfatverbindungen als Läutermittel eingesetzt werden. Diese Läutermittel werden als Ersatz für die Läutermittel Arsenoxid oder Antimonoxid eingesetzt. Die Hochtemperaturläuterung findet bei Temperaturen von mehr als 1975 °C statt. Angaben über die erreichte Blasenzahl werden jedoch bei Gläsern mit derartigen Läutermitteln nicht gemacht.

[0016] Es hat sich gezeigt, dass es bei der Verwendung von Sulfaten während der Hochtemperaturläuterung über 1750 °C durch die stark ansteigenden Partialdrücke von O_2 und vor allem von SO_2 auf > 5 bar zu spontaner Blasen Neubildung (sogenannte Reboil-Blasen) kommt. Dadurch steigt die in den vorgeschalteten Läuterstufen erreichte niedrige Blasenkonzentration wieder an, so dass im Produkt eine Blasenkonzentration $> 2/\text{kg}$ resultiert.

[0017] In US 7,763,559 B2 wird SnO_2 als Läutermittel verwendet, Sulfat aber ausdrücklich wegen des Reboil-Effektes ausgeschlossen.

[0018] Die US 6,376,403 B1 offenbart SnO_2 und Sulfate als Läutermittel, deren Anteile mit 0,1 bis 3 mol-% SnO_2 bzw. 0,004 bis 0,1 mol-% S angegeben werden. Gegenstand dieser Schrift ist eine Materialzusammensetzung für Festplattensubstrate; eine Verfahrensbeschreibung zur Erreichung einer vorgegebenen Blasenkonzentration fehlt.

[0019] Die DE 10346197 B4 beschreibt SnO_2 als Läutermittel, das in einer Menge von bis zu 4 Gew.-% zugegeben wird. Die Glaszusammensetzung kann auch in Summe 0 bis 4 Gew.% an SO_4^- und Cl^- enthalten. Eine Verfahrensbeschreibung in Form von Temperatur-Zeit-Verläufen zur Erreichung einer möglichst geringen Blasenkonzentration fehlen.

[0020] Aus der WO 2007/018910 A2 und der WO 2008/123942 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem das Rohmaterial der Schmelze bei einer Temperatur T_1 erschmolzen wird und die Schmelze dann auf eine zweite Temperatur T_2 abgekühlt wird. Anschließend wird ein oxidierendes Gas eingeleitet und die gekühlte Schmelze auf eine Temperatur $T_3 > T_1$ gebracht. Als Läutermittel wird nur SnO_2 erwähnt. Die Abkühlung der Schmelze während der Einleitung des oxidierenden Gases ist notwendig, um einen möglichst großen Anteil des während der Einschmelzphase unbeabsichtigt entstandenen SnO wieder zu SnO_2 aufzuoxidieren. Dazu muss der Partialdruck des O_2 in der Schmelze durch Temperaturabsenkung deutlich unter 1 bar des durchgeleiteten oxidierenden Gases abgesenkt werden.

[0021] Aus der WO2008/065166 ist bekannt, dass es beim Einsatz von TiO_2 als Keimbildner bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe_2O_3 , CeO_2 oder SnO_2 zu Wechselwirkungen kommt, die die Transmission verringern und die Farbe in Richtung gelb bis gelbbraun verschieben. Dieser Effekt ist vor allem bei Anwesenheit von SnO_2 stark ausgeprägt. Ein Gehalt von ca. 0,2 Gew.% SnO_2 bei transparenten nichtgefärbten Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken führt zu merklichen Beeinträchtigungen von Transmission und Farbe (Gelbfärbung).

[0022] Aus der DE 10 2009 011 850 B3 ist ein Verfahren zum umweltfreundlichen Schmelzen und Läutern einer Glasschmelze für ein Ausgangsglas einer Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik bekannt, bei dem unter Verzicht auf Arsen und Antimon als Läutermittel ein Zusatz von 0,1 bis $< 0,6$ Gew.% Zinnoxid als Hauptläutermittel verwendet wird.

[0023] Die WO 2012/010278 A1 offenbart Lithium-Alumo-Silicat-Gläser, zu deren Läuterung insbesondere SnO_2 und Fe_2O_3 eingesetzt werden. Verbesserte Blasen Zahlen werden mittels Hochtemperaturläuterung bei Temperaturen von mehr als 1700 °C, insbesondere > 1750 °C erzielt. Weitere Läuterzusätze sind CeO_2 , MnO_2 , Sulfat-, Sulfit-, Halogenidverbindungen.

[0024] Die EP 1 837 312 B1 beschreibt LAS-Gläser, die sich mit kurzen Keramisierungszeiten unter 2,5 h in Glaskeramiken umwandeln lassen. Als Läutermittel werden Arsen- und Antimonoxid eingesetzt. In Verbindung mit einer Hochtemperaturläuterung > 1700 °C kommt auch SnO_2 zum Einsatz.

[0025] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von blasenfreien Gläsern, insbesondere von Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken anzugeben, die keine toxischen Läutermittelkomponenten enthalten.

[0026] Unter Freiheit von toxischen Läutermitteln ist zu verstehen, dass bis auf natürliche Verunreinigungen der verwendeten Rohstoffe Arsen und Antimon in Konzentrationen von weniger als 100 ppm im Gemenge enthalten sind.

[0027] Unter blasenfrei und Blasenfreiheit wird eine Blasenkonzentration von $< 2/\text{kg}$ verstanden, wobei eine Blase einen Gaseinschluss mit einem Durchmesser $> 100 \mu\text{m}$ bezeichnet.

[0028] Diese Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens zur Herstellung von Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken mit

den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

[0029] Zur Herstellung eines Lithium-Alumo-Silicat-Glases wird ein bis auf unvermeidliche Rohstoffverunreinigungen arsen- und antimon- freies Glasgemenge und als Läutermittel mindestens eine Sulfatverbindung und SnO_2 eingesetzt, wobei SnO_2 in einer Menge von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und die Sulfatverbindung in einer Menge dem Gemenge zugesetzt wird, die 0,05 - 1 Gew.-% SO_3 entspricht, und wobei das das Läutermittel aufweisende Glasgemenge in einer Schmelzwanne erschmolzen wird. In einem ersten Bereich der Schmelzwanne wird eingeschmolzen und eine Primärläuterung durchgeführt, wobei im ersten Bereich eine mittlere Schmelztemperatur T_1 auf $T_1 > 1560^\circ\text{C}$ bis 1640°C und eine mittlere Verweildauer der Schmelze t_1 auf $t_1 > 2$ Stunden eingestellt wird. Der Anteil des durch die Zersetzung der Sulfatverbindung entstandenen SO_3 wird während der Durchführung der Primärläuterung auf weniger als 0,002 Gew. % abgesenkt. In einem zweiten Bereich wird eine Sekundärläuterung durchgeführt, wobei im zweiten Bereich eine mittlere Schmelztemperatur T_2 auf $T_2 > 1640^\circ\text{C}$ bis 1720°C und die mittlere Verweildauer der Schmelze t_2 auf $t_2 > 1$ Stunde eingestellt

wird, wobei für das Verhältnis t_1/t_2 gilt $2 < \frac{t_1}{t_2} < 25$.

[0030] Das so hergestellte Lithium-Alumo-Silicat-Glas wird durch eine thermische Behandlung in eine Glaskeramik umgewandelt.

[0031] Unter der Primärläuterung wird die Entfernung von Blasen (und gelöster Gase) im Einschmelzbereich, also im Bereich der ersten Strömungswalze bis zum Quellpunkt verstanden. Dabei wird die Blasenkonzentration von ca. $10^7/\text{kg}$ bereits um mehrere Größenordnungen auf etwa $10^4/\text{kg}$ reduziert.

[0032] Unter der Sekundärläuterung wird der Prozess nach dem ersten Quellpunkt (d.h. nach der Primärläuterung) verstanden, wobei durch eine Temperaturerhöhung der Schmelze um beispielsweise 50°C und mehr sowohl deren Viskosität erniedrigt und gleichzeitig der Blasendurchmesser von vorhandenen Blasen durch Eindiffusion von Sauerstoff vergrößert wird, so dass die Blasen leichter aufsteigen und die Schmelze verlassen können.

[0033] Die Bereiche der Primär- und der Sekundärläuterung können durch Einbauten wie Blasdüsen, Wälle oder Hängesteine getrennt werden. Auch können die Primär- und die Sekundärläuterung in zwei getrennten Kammern oder zwei getrennten Schmelzwannen durchgeführt werden. Jeder Bereich befindet sich in einer Kammer oder einer Wanne, wobei die Kammern oder Wannen beispielsweise durch einen Kanal miteinander verbunden sind.

[0034] Unter LAS-Gläsern werden Lithium-Alumosilicat-Gläser verstanden. Zur Herstellung von Glaskeramiken enthalten diese Gläser Keimbildner wie vorzugsweise TiO_2 und ZrO_2 . Die Lithium-Alumo-Silicat-Gläser können in einem weiteren thermischen Prozess in eine Glaskeramik umgewandelt werden.

[0035] Unter der mittleren Schmelztemperatur wird die zeit- und ortsgemittelte Temperatur im Bereich der jeweiligen Strömungswalze, also zum Beispiel in der ersten Strömungswalze, verstanden.

[0036] Unter der mittleren Verweildauer t der Schmelze in den beiden Bereichen einer Schmelzwanne wird

$$t = \frac{\rho A_i L_i}{\dot{m}}$$

(\dot{m} : Massendurchsatz [kg/d mit $d=\text{Tag}$], ρ : Dichte der Schmelze [kg/m^3], A_i : Querschnittsfläche der Wanne im i -ten Abschnitt [m^2]; L_i : Länge des i -ten Aggregatabschnittes [m]) verstanden.

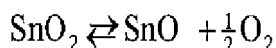
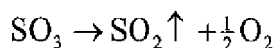
[0037] Die mittlere Verweildauer der Schmelze in den beiden Bereichen kann z. B. durch die Länge der Wanne eingestellt werden.

[0038] Überraschenderweise hat sich im Laborversuchen gezeigt, dass eine 2-stufige Läuterung von Lithium-Alumo-Silicat-Gläsern mit Sulfat und SnO_2 die Herstellung eines blasenfreien Glases ermöglicht, und zwar dann, wenn während des Einschmelzens durch die Zersetzung des Sulfates in SO_2 und O_2 eine sehr wirksame Primärläuterung stattfindet, die sich in einer starken Reduktion der Startblasen-Konzentration für die Sekundärläuterung ausdrückt. In einem zweiten Schritt wird während der Sekundärläuterung (ohne Sulfat) die O_2 -Freisetzung des SnO_2 zur Läuterung genutzt.

[0039] Es hat sich gezeigt, dass der Blasenkonzentration und dem Schwefelanteil in der Glasschmelze am Ende der Primärläuterung eine entscheidende Bedeutung für die Erzielung der Blasenfreiheit des Endproduktes zukommt.

[0040] Bei der Primärläuterung wird wegen des gekoppelten Gleichgewichts von Sulfat und SnO_2 die Zersetzung von SnO_2 in SnO und O_2 gehemmt, so dass für die Sekundärläuterung eine höhere SnO_2 -Konzentration als ohne Sulfatzugabe zur Verfügung steht. Das Sulfat muss nach der Primärläuterung praktisch vollständig aus der Schmelze entfernt werden, damit bei der Sekundärläuterung die Umsetzung des SnO_2 nicht gehemmt wird, und möglichst viel Sauerstoff freisetzt wird, um die Blasen durch Eindiffusion von Sauerstoff zu vergrößern und anschließend zu entfernen.

[0041] Die Zersetzung des SO_3 und die des SnO_2 erfolgt gemäß folgender Reaktionsgleichungen:



[0042] Es wurde festgestellt, dass dann, wenn in der Schmelzwanne bei Temperaturen > 1560 °C mit Verweilzeiten > 2 h eingeschmolzen und eine Primärläuterung durchgeführt wird, bereits eine Blasenkonzentration von < 5000/kg erreicht wird, die weiter durch die nachfolgende Sekundärläuterung auf < 2/kg abgesenkt wird.

[0043] Es hat sich gezeigt, dass bei diesen Werten am Ende der Primärläuterung mit einer anschließenden Sekundärläuterung unter Zersetzung von SnO₂ eine nahezu vollständige Blasenfreiheit des Glases erreicht werden kann.

[0044] Der Erfindung liegt daher die Erkenntnis zugrunde, dass eine nahezu vollständige Umsetzung der Sulfatverbindung angestrebt werden muss, bevor die Sekundärläuterung durchgeführt wird. Das bedeutet, dass der Restgehalt an SO₃ weniger als 0,002 Gew.%, bevorzugt < 0,0018 Gew.%, insbesondere < 0,0015 Gew.% beträgt.

[0045] Es ist daher wünschenswert, möglichst viel SO₃ bereits vorzugsweise im Stadium der Rauschmelze und insbesondere während der Primärläuterung in SO₂ und O₂ aufzuspalten, damit die freigewordene Gasmenge das Austragen der im Glasgemenge und in der Rauschmelze enthaltenen Gase verstärken kann. Die Startblasenzahl für die sich anschließende Sekundärläuterung wird signifikant herabgesetzt.

[0046] Ein bevorzugter Temperaturbereich für T₁ ist insbesondere > 1580 °C bis 1620 °C und besonders bevorzugt > 1600 °C bis 1620 °C.

[0047] Ein bevorzugter Temperaturbereich für T₂ ist insbesondere > 1660 °C bis 1680 °C.

[0048] Die mittlere Verweildauer t₁ liegt vorzugsweise im Bereich von > 2 h bis 25 h, insbesondere > 2 h bis 15 h und besonders bevorzugt im Bereich von > 2 h bis 10 h.

[0049] Die mittlere Verweildauer t₂ liegt vorzugsweise im Bereich von > 1 h bis 10 h, insbesondere > 1 h bis 6 h und besonders bevorzugt im Bereich von > 1 h bis 4 h.

[0050] Es ist bevorzugt, eher die mittlere Verweildauer t₁ zu verlängern als die mittlere Verweildauer t₂, weil es sich gezeigt hat, dass der Sulfatabbau und der Gasfluss im ersten Bereich der Wanne größer ist als im zweiten Bereich. Für

das Verhältnis von $\frac{t_1}{t_2}$ gilt daher insbesondere $10 < \frac{t_1}{t_2} < 25$.

[0051] Vorzugsweise wird als sulfatisches Läutermittel mindestens ein Alkalisulfat und/oder mindestens ein Erdalkalisulfat dem Glasgemenge zugegeben. Bei Alkalisulfaten wird Natriumsulfat bevorzugt und bei Erdalkalisulfaten werden bevorzugt BaSO₄ und/oder CaSO₄ eingesetzt. Je höher die Temperatur ist, bei der eingeschmolzen wird, umso bevorzugter sind Erdalkalisulfate im Vergleich zu Alkalisulfaten weil die Freisetzung von SO₂ und O₂ bei höheren Temperaturen erfolgt.

[0052] Die Sulfatverbindung wird in einer Menge dem Glasgemenge zugesetzt, die 0,05 bis 1 Gew.-% SO₃ entspricht. Wird der Wert von 0,05 Gew.-% unterschritten, dann werden zuwenig Gase im Bereich der Primärläuterung entfernt und die Blasenkonzentration am Ende der Primärläuterung liegt bei > 5000/kg.

[0053] Bei einem Überschreiten von maximal 1 Gew.-% besteht das Risiko übermäßiger Gasfreisetzung beim Einschmelzen und der Primärläuterung, verbunden mit Schaumbildung auf der Glasschmelze und nicht mehr ausreichender Blasenentfernung. Außerdem steigt die SO₂-Menge im Abgas.

[0054] Weitere bevorzugte Anteile der Sulfatverbindung sind solche, die 0,1 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,6 Gew.-% SO₃ entsprechen.

[0055] Es hat sich auch gezeigt, dass die Sulfatverbindung die Zahl der Einschmelzrelikte reduziert. Beispielsweise werden Zirkonoxide bis 4 Gew% durch die Sulfatverbindung schneller aufgeschmolzen, weil die Zugabe von Sulfatverbindung die Benetzung der zirkonhaltigen Körner und auch der Sandkörner deutlich verbessert und eine Segregation der Reaktionspartner während des Einschmelzens unterdrückt. Die Auflösung von Relikten führt in der Regel zur Bildung neuer kleiner Blasen. Wird die Auflösung von Relikten bis über den Läuterbereich hinaus verschleppt, ist es nicht möglich, ein blasenfreies Glas zu erhalten. Deswegen ist das durch die Sulfatverbindung beschleunigte Auflösen von Gemengereликten von großer Bedeutung für eine effektive Läuterung.

[0056] Die Rauschmelze, die den Übergang vom Gemenge zur Schmelze beschreibt, ist durch poröse Gemengeschichten gekennzeichnet. Je nach Porosität können die im Gemenge enthaltenen Gase wie z. B. N₂, NO_x und CO₂ mehr oder weniger leicht entweichen und stehen daher in den Folgeprozessen nicht oder nur zu einem geringen Anteil für die störende Blasenbildung zur Verfügung.

[0057] Vorzugsweise wird daher ein Glasgemenge eingesetzt, bei dem die mittlere Korngröße schwer schmelzender Komponenten 10 bis 300 µm beträgt. Unter schwer schmelzenden Komponenten werden die Stoffe Sand (SiO₂), Al₂O₃ und ZrO₂ bzw. Zirkon-Silicate verstanden.

[0058] Der Vorteil dieser Korngrößen besteht darin, dass die im Gemenge enthaltenen Gase noch besser ausgetragen werden können. Wenn die Korngröße in dem Bereich von 10 μm bis 300 μm , insbesondere im Bereich von 50 μm bis 250 μm , liegt, wird das Austragen der im Gemenge enthaltenen Gase deutlich verstärkt.

[0059] Durch die Wahl der mittleren Korngröße kann die Dauer der Schmelze im Stadium der Rauschmelze eingestellt werden. Je grober das Gemenge und insbesondere die mittlere Korngröße der schwer schmelzenden Komponenten gewählt wird, desto länger ist dann auch die Verweildauer t_1 zu wählen.

[0060] SnO_2 wird bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew% zugesetzt, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,25 Gew%.

[0061] Unter 0,02 Gew.% SnO_2 erfolgt keine ausreichende Sekundärläuterung und die erforderliche Blasenkonzentration < 2 Blasen/kg ist bei weitem nicht erreichbar. SnO_2 -Konzentrationen $> 0,5$ Gew.% erhöhen das Risiko unerwünschter Kristallisation bei der Heißformgebung (Walzen, Floaten). Außerdem verschlechtern sich die Lichttransmission Y und die Buntheit C^* infolge der Bildung färbender Sn-Titanatkomplexe bei transparenten farblosen Gläsern und Glaskeramiken über ein tolerierbares Maß hinaus.

[0062] Das als Läutermittel eingesetzte SnO_2 kann nach der Sekundärläuterung vorteilhaft als O_2 -Puffer genutzt werden, um die Entstehung von O_2 -Blasen an Edelmetall-Bauteilen zu unterdrücken.

[0063] Es ist von Vorteil, dass bei Anwendung dieses zweistufigen Läuterprozesses mit Sulfatverbindung und SnO_2 auf eine Hochtemperatur-Läuterung ganz verzichtet werden kann.

[0064] Die Hochtemperatur-Läuterung ist nur für spezielle Qualitätsanforderungen in Verbindung mit SnO_2 -Gehalten von unter 0,1 Gew. %, bevorzugt bei SnO_2 -Gehalten von 0,02 bis $< 0,1$ Gew% zweckmäßig. Dies ist dann der Fall, wenn Blasenzahlen $< 1/\text{kg}$ gefordert werden und wenn besonders hohe Anforderungen an Transmission/Helligkeit und Farbe gestellt werden.

[0065] Vorzugsweise wird die Hochtemperaturläuterung in Form einer chemischen und physikalischen Läuterung durch weitere Freisetzung von O_2 -Läutergas aus SnO_2 und durch Viskositätserniedrigung der Schmelze durchgeführt.

[0066] Die Hochtemperaturläuterung wird vorzugsweise bei Temperaturen $> 1750^\circ\text{C}$ bis ca. 1950°C durchgeführt. Die Verweildauer bei der Hochtemperatur-Läuterung liegt bei mindestens 12 min, vorzugsweise bei 12 bis 20 min und besonders bevorzugt bei mindestens 15 min.

[0067] Vorzugsweise wird das Glasgemenge im ersten Bereich oxidierend eingeschmolzen. Das oxidische Einschmelzen wird durch die Einstellung der fossilen Brenner ebenso bewirkt wie durch die Sulfatverbindung selbst und hat den Vorteil, dass ein möglichst großer Anteil der Sulfatverbindung als SO_3 vor seiner Zersetzung gelöst wird.

[0068] Vorzugsweise wird dem Glasgemenge Nitrat in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-% zugesetzt. Die Zugabe von Nitrat als Oxidationsmittel, insbesondere von NaNO_3 , verbessert die Schwefellöslichkeit in der Schmelze, was sich insofern positiv auswirkt, als dadurch die allzu frühzeitige Zersetzung der Sulfatverbindung gehemmt wird. Darüber hinaus wird die Absenkung des O_2 -Partialdruckes in der Schmelze durch etwaige Reste reduzierender Verunreinigungen (z.B. organische Verbindungen im Gemenge) vermieden.

[0069] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl transparente farblose als auch transparente eingefärbte Glaskeramiken hergestellt werden.

[0070] Eine Glaskeramik wird als transparent bezeichnet, wenn bei einer Schichtdicke von 4 mm der Transmissionsgrad im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 2450 nm mehr als 80% beträgt.

[0071] Eine Glaskeramik wird als farblos bezeichnet, wenn die Buntheit C^* im CIE-LAB-Farbsystem < 10 bei einer Glasdicke von 4mm beträgt.

[0072] Eine Glaskeramik wird als eingefärbt bezeichnet, wenn $C^* \geq 10$ bei einer Glasdicke von 4 mm beträgt.

[0073] Das Verfahren kann mit einer kontinuierlichen oder einer diskontinuierlichen Betriebsweise durchgeführt werden.

[0074] Unter einer kontinuierlichen Betriebsweise wird das Schmelzen von Glas in Glasschmelzwannen verstanden. Eine kontinuierliche Betriebsweise liegt vor, wenn die Zuführung von Rohstoffen dauerhaft und quasi-konstant erfolgt, diese in Glas umgewandelt werden und das Glas ebenso dauerhaft und quasi-konstant am Ausgang des Schmelzaggregats abgezogen wird, so dass sich im Inneren der Schmelzanlage ein Fließgleichgewicht mit einem weitgehend konstanten Volumenstrom einstellt.

[0075] Eine diskontinuierliche Betriebsweise liegt vor, wenn eine Schmelzanlage mit Rohstoffen gefüllt, diese in Glas umgewandelt werden und zu einem anderen Zeitpunkt ein vorgegebenes Glasvolumen abgezogen wird, das höchstens dem Volumen der Schmelzanlage entspricht, typischerweise wird eine bestimmte Menge Glas in eine Form gegossen.

[0076] Lichttransmission und Farbe (Buntheit) der Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken werden entscheidend durch die Menge an SnO_2 in der Glaskeramik beeinflusst (siehe auch Fig. 4 und 5).

[0077] Es ist ein Vorteil, dass durch Zugabe von Sulfat der SnO_2 -Gehalt reduziert werden kann, wodurch die Lichttransmission von Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken verbessert und die Buntheit (Färbung) verringert wird.

[0078] Die zweistufige Läuterung mit einer Sulfatverbindung und SnO_2 hat den großen Vorteil, dass die Läutermittelmengen an Sulfat und SnO_2 variiert werden können. Geringe Mengen SnO_2 beispielsweise bis $< 0,1$ Gew% werden durch größere Mengen Sulfatverbindungen ausgeglichen. Umgekehrt erfordern SnO_2 -Mengen $> 0,25$ Gew% weniger

Sulfatverbindungen.

[0079] Die Zugabe der konkreten Mengen beider Läutermittel hängt von der geforderten Blasen- und Glasspezifikation sowie den vorhandenen Möglichkeiten der Schmelzaggregate ab, d. h. wie die Primär- und Sekundärläuterung durchgeführt werden können, z. B. mit und ohne Einbauten.

[0080] Mit der Konzentration von SnO_2 wird außerdem die Kristallisationsfestigkeit bei der Heißformgebung und Heißnachverarbeitung beeinflusst. Eine SnO_2 -Reduzierung ist vorteilhaft zur Vermeidung von Kristallen an formgebenden Werkzeugen und im Floatprozess sowie zur Verbesserung der Lichttransmission und Buntheit.

[0081] Ein weiterer positiver Einfluss auf die Blasenkonzentration wird vorzugsweise durch weitere Läuterzusätze wie Halogenide, z.B. Chloride, Fluoride und/oder Bromide erzielt, die vorzugsweise bis zu 1 Gew.% dem Glasgemenge zugegeben werden.

[0082] Zur weiteren Erleichterung des Aufschmelzens können dem Gemenge bis zu 70 Gew.% Scherben zugegeben werden, die vorzugsweise der jeweiligen Glaszusammensetzung des Gemenges entsprechen.

[0083] Ein nicht erfindungsgemäßes Lithium-Alumo-Silicat-Glas oder alkalifreies Alumosilikat-Glas oder Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik ist dadurch gekennzeichnet,

- dass das Glas oder die Glaskeramik bis auf unvermeidliche Rohstoffverunreinigungen frei von As und Sb ist und mindestens eine Sulfatverbindung und SnO_2 als Läutermittel aufweist,
- eine Blasenkonzentration $< 2/\text{kg}$ aufweist, wobei eine Blase einen Gaseinschluss mit einem Durchmesser $> 100 \mu\text{m}$ bezeichnet, und
- einen Anteil an $\text{SO}_3 < 0,002$ Gew.% aufweist.

[0084] Der Anteil von SO_3 kann bei $\leq 0,0018$ Gew.%, insbesondere bei $\leq 0,0015$ Gew.% liegen.

[0085] Der SnO_2 -Anteil des nicht erfindungsgemäßen Glases oder der Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik kann 0,02 bis 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,3 Gew.% und insbesondere 0,1 bis 0,25 Gew.% betragen.

[0086] Dieses nicht erfindungsgemäße Glas oder diese nicht erfindungsgemäße Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik kann folgende Zusammensetzung (in Gew.%) aufweisen:

Li_2O	2,5 - 5,5
Na_2O	0 - 3,0
K_2O	0 - 3,0
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0 - 4,0
MgO	0 - 3,0
CaO	0 - 5,0
SrO	0 - 2,0
BaO	0 - 4,0
ZnO	0,1 - 4,0
Al_2O_3	15 - 27
SiO_2	52 - 75
TiO_2	0 - 5,5
ZrO_2	0,1 - 4,0
B_2O_3	0 - 4,0
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	0,1 - $< 6,0$
P_2O_5	0 - 8,0
Nd_2O_3	0 - 0,4
SnO_2	$\geq 0,02$
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	0,1 - 6,0

[0087] Eine weitere bevorzugte Zusammensetzung dieses nicht erfindungsgemäßen Glases oder dieser Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik kann wie folgt (in Gew.%) sein:

Li_2O	3,0 - 5,5
Na_2O	0 - 1,5
K_2O	0 - 1,5

(fortgesetzt)

	$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0,2 - 2,0
	MgO	0 - 2,0
5	CaO	0 - 4,5
	SrO	0 - 1,5
	BaO	0 - 2,5
	$\Sigma \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	0,5 - 5,0
10	ZnO	0,2 - 3,0
	Al_2O_3	17 - 25
	SiO_2	55 - 72
	TiO_2	0 - 4,0
	ZrO_2	0,1 - 3,0
15	B_2O_3	0 - 4,0
	$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	0,5 - 6,0
	P_2O_5	0 - 8,0
	Nd_2O_3	0 - 0,3
20	SnO_2	0,02 - 0,5
	$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$	0,5 - 6,0

[0088] TiO_2 ist zwingend in der Zusammensetzung des Glases oder der LAS-Glaskeramik enthalten. Der Anteil an TiO_2 beträgt insbesondere $> 0,1$ Gew. %.

[0089] Das nicht erfindungsgemäße Glas kann durch Walzen oder vorzugsweise im Floatverfahren einer Heißformgebung unterworfen werden.

[0090] Vorzugsweise ist die Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik transparent farblos und weist bei einer Schichtdicke von 4 mm eine Lichttransmission Y (Helligkeit) > 83 % gemäß des CIE-Farbsystems und eine Buntheit $C^* \leq 6$ gemäß des CIE-LAB-Farbsystems auf. Das gilt für rohstoff- und prozessbedingte Verunreinigungen an $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,024$ Gew%.

[0091] Die spektrale Lichttransmission Y wird an keramisierten und polierten LAS-Proben einer Dicke von 4 mm in einem Perkin-Elmer Lambda 9000 gemessen. Anschließend erfolgt die Umrechnung auf die Lichttransmission Y (Helligkeit) bei Normlicht C gemäß der Norm ASTM 1925/70.

[0092] Die Buntheit (Chromizität) C^* im CIE-LAB-System ist definiert durch $C^* = \sqrt{A^{*2} + B^{*2}}$, wobei A^* und

B^* die Farbkoordinaten in diesem System sind. Die Farbkoordinaten L^* , A^* , B^* im CIE-LAB-System lassen sich in bekannter Weise in die Farbkoordinaten x und y und die Lichttransmission Y (Helligkeit) des CIE-Farbsystems umrechnen.

[0093] Die Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik kann mindestens einen Zusatz aus der Gruppe der färbenden Komponenten V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Ce-, Se-Verbindungen mit Anteilen bis zu 1,5 Gew.% aufweisen, wodurch transparent gefärbte Glaskeramiken hergestellt werden.

[0094] Verwendungen von transparenten, gefärbten Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken sind für Glaskeramik-Kochplatten vorgesehen.

[0095] Verwendungen der transparenten, farblosen Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken sind für Sicherheitsverglasungen im Gebäude-, Fahrzeug- und Personenschutzbereich, für Sichtscheiben für Displays, für Festplattensubstrate, für Glaskeramik-Kochplatten und für Kaminsichtscheiben vorgesehen.

[0096] Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert.

[0097] Es zeigen:

Figur 1 schematisch eine Schmelzwanne mit nachgeordnetem Hochtemperaturaggregat, und

Figur 2 ein Gasfluss/Temperaturdiagramm bei einer Läuterung mit dem Läutermittel SnO_2 (Vergleichsmessung) und

Figur 3 ein Gasfluss/Temperaturdiagramm bei einer zweistufigen Läuterung mit den Läutermitteln SO_3 und SnO_2 ,

Figur 4 die Abhängigkeit der Lichttransmission Y vom SnO_2 - und Nd_2O_3 -Gehalt bei transparent farblosen Glaskeramiken mit 4 mm Schichtdicke und einem Fe_2O_3 -Gehalt von 0,020 Gew%, und

Figur 5 die Abhängigkeit der Buntheit C^* vom SnO_2 - und Nd_2O_3 -Gehalt bei transparent farblosen Glaskeramiken mit

4 mm Schichtdicke und einem Fe_2O_3 -Gehalt von 0,020 Gew%.

[0098] In der Figur 1 ist eine Schmelzwanne 1 mit Einlegewand 2, Bodenwand 3 und Auslauf 4 dargestellt. Als bevorzugter Wannentyp wird eine konventionell fossil beheizbare Wanne mit oder ohne elektrische Zusatzbeheizung eingesetzt.

[0099] Die Schmelzwanne ist in einen ersten Bereich 10 und einen zweiten Bereich 20 unterteilt. Im ersten Bereich 10 wird das Gemenge aufgegeben, so dass sich dort zunächst eine Rauschmelze mit einem porösen Gemengeeteppich 12 ausbildet. Unterhalb des Gemengeeteppichs 12 befindet sich aufgeschmolzenes Gemenge, in dem noch teilweise nicht aufgeschmolzene Partikel, insbesondere die schwer schmelzenden Komponenten vorhanden sind.

[0100] Es bildet sich unter dem Gemengeeteppich 12 eine linksdrehende Hauptströmungswalze 13 aus, die unterhalb des Gemengeeteppichs vorbeistreicht und kontinuierlich Material aufnimmt und in die Schmelze überführt.

[0101] Diese Hauptströmungswalze 13 erstreckt sich bis etwa in den mittleren Bereich der Schmelzwanne 1, wobei sich Teilströme 14 von der Hauptströmungswalze 13 ablösen und in den zweiten Bereich 20 strömen. Die Bereiche 10 und 20 können optional durch ein Einbauteil z. B. einen Wall 5, mit dem die heiße Glasschmelze zwangsweise an die Oberfläche der Schmelzwanne geführt wird, abgetrennt werden.

[0102] Beide Bereiche werden durch den so genannten Quellpunkt 15 getrennt, der auch als Hotspot bezeichnet wird. Dies ist ein Bereich mit einer hohen lokalen Temperatur der Schmelze.

[0103] In dem ersten Bereich 10 wird eine Primärläuterung durchgeführt. Die mittlere Temperatur T_1 in diesem Bereich 10 liegt oberhalb von 1560 °C. Im zweiten Bereich 20 liegt die mittlere Temperatur T_2 deutlich höher, nämlich über 1640 °C. In diesem zweiten Bereich wird die Sekundärläuterung durchgeführt.

[0104] Die mittlere Verweildauer t_1 im Bereich 10 beträgt mehr als zwei Stunden. Die mittlere Verweildauer kann durch verschiedene Parameter, wie z. B. durch die geometrischen Abmessungen, insbesondere die Länge der Wanne entsprechend eingestellt werden.

[0105] Dies gilt auch für die mittlere Verweildauer t_2 im zweiten Bereich 20, wo die mittlere Verweildauer t_2 mindestens eine Stunde betragen soll.

[0106] Der Auslauf 4 ist optional mit einem Hochtemperatur-Aggregat 6 verbunden, wo die Hochtemperaturläuterung stattfindet. Die Hochtemperaturläuterung wird bei Temperaturen > 1750 °C durchgeführt. Da der SO_3 -Anteil < 0,002 Gew.% beträgt, kann der unerwünschte Reboil-Effekt aufgrund des niedrigen SO_3 -Gehaltes nicht auftreten, so dass am Ende des Hochtemperatur-Aggregat 6 ein blasenfreies Glas (< 2 Blase/kg, vorzugsweise < 1 Blase/kg) erzeugt werden kann.

[0107] In der Figur 2 ist der freigesetzte Gasfluss (Evolved Gas Analysis-Messungen, abgekürzt mit EGA-Messungen) von O_2 für die reine SnO_2 -Läuterung als Funktion der Temperatur für die beiden Bereiche 10 und 20 einer Lithium-Alumo-Silicat Glaszusammensetzung aufgetragen. Für die Messung wird 50g Gemenge mit 8K/min von Raumtemperatur auf 1680 °C aufgeheizt und die freigesetzten Gase in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Massenspektrometer analysiert. Es ist zu sehen, dass eine nennenswerte O_2 -Freisetzung ab etwa 1500 °C einsetzt und bei ca. 1620 °C das Maximum von 0,5 ml/100g Gemenge erreicht; es handelt sich um eine typische Gasfreisetzungskurve von O_2 aus der thermischen Zersetzung von SnO_2 in SnO .

[0108] Die in Figur 2 erkennbare geringfügige SO_2 und O_2 -Freisetzung zwischen 1100 °C und 1300 °C ist auf unvermeidliche Verunreinigungen von Sulfat in den Rohstoffen zurückzuführen und ist läutertechnisch nicht relevant.

[0109] In der Figur 3 ist der freigesetzte Gasfluss von SO_2 und O_2 für die zweistufige Sulfat-Zinn-Läuterung als Funktion der Temperatur für die beiden Bereiche 10 und 20 einer Lithium-Alumo-Silicat-Glaszusammensetzung aufgetragen. Ab etwa 1100 °C beginnt im porösen Gemengeeteppich die Freisetzung von O_2 und SO_2 auf Grund der Zersetzung von BaSO_4 . Dadurch werden zwischen den Gemengepartikeln befindlichen Gase wie z. B. Luft aus dem Gemengeeteppich entfernt. Mit weiter zunehmender Temperatur geht der poröse Gemengeeteppich in eine Glasschmelze über. Nachdem die SO_2 -Freisetzung stark abgeklungen ist, beginnt ab etwa 1550 °C die Sekundärläuterung mit der Freisetzung von O_2 aus der Zersetzung von SnO_2 . Obwohl die gleiche SnO_2 -Konzentration mit 0,2 Gew.-% wie in Figur 2 vorliegt, ist zu erkennen, dass im Vergleich zur reinen Zinn-Läuterung das Maximum an O_2 im Sekundärläuterbereich auf 0,7 ml/100g Gemenge ansteigt, und zwar weil die O_2 -Freisetzung aus dem Sulfat den O_2 -Umsatz aus dem SnO_2 während der Primärläuterung hemmt.

[0110] Die Temperaturen der eben beschriebenen Gasflüsse (EGA-Messungen) sind nicht direkt auf Wannenverhältnisse übertragbar, da sich Aufheizraten und Oberflächen-Volumenverhältnisse zwischen Labormessungen und Wanne unterscheiden, die Messungen zeigen die Temperaturbereiche der Läutergasfreisetzung unter Laborbedingungen an. Die tatsächlichen Temperaturen der Gasfreisetzung wurden im Kleinwannenversuch ermittelt und sind im Vergleich zu den EGA-Messungen nach höheren Temperaturen verschoben.

[0111] Die Figur 4 zeigt die Abhängigkeit der Lichttransmission Y vom SnO_2 - und Nd_2O_3 -Gehalt von transparent farblosen Glaskeramiken mit 4 mm Schichtdicke. Zusammensetzung 1 aus der Tabelle 1 wurde in einer Kleinwanne mit verschiedenen SnO_2 -Gehalten geschmolzen. Die analysierten SnO_2 -Werte liegen zwischen 0,23 Gew% und 0,003 Gew% und die analysierten Fe_2O_3 -Gehalte betragen jeweils 0,020 Gew%. Mit fallendem SnO_2 -Gehalt von 0,23 Gew%

auf 0,003 Gew% wurde der Nd_2O_3 -Gehalt auch von 0,048 Gew% auf $< 0,005$ Gew% zurückgenommen.

[0112] Die Grafik in Figur 4 zeigt eine sehr starke Abhängigkeit der Lichttransmission Y vom SnO_2 - und Nd_2O_3 -Gehalt. Je höher der SnO_2 - und Nd_2O_3 -Gehalt ist, umso schlechter ist die Lichttransmission Y. Die Lichttransmission Y liegt zwischen 83,3% bei 0,23 Gew% SnO_2 und 0,048 Gew% Nd_2O_3 und 88,2% bei 0,02 Gew% SnO_2 und $< 0,005$ Gew% Nd_2O_3 . Die eingezeichnete Kurve ist die logarithmische Regressionskurve an die Messpunkte.

[0113] Figur 5 zeigt die Abhängigkeit der Buntheit C^* vom SnO_2 - und Nd_2O_3 -Gehalt von transparenten, farblosen Glaskeramiken mit 4 mm Schichtdicke. Die Zusammensetzung 1 aus Tabelle 1 wurde in einer Kleinwanne mit verschiedenen SnO_2 -Gehalten geschmolzen. Die analysierten SnO_2 -Werte liegen zwischen 0,23 Gew% und 0,003 Gew% und die analysierten Fe_2O_3 -Gehalte betragen jeweils 0,020 Gew%. Je höher der SnO_2 -Gehalt ist, umso schlechter ist die Buntheit C^* . Mit der Zugabe von Nd_2O_3 kann die Buntheit C^* verbessert werden. Deshalb wurden bei 0,23 Gew% SnO_2 0,048 Gew% Nd_2O_3 zugegeben. Mit fallendem SnO_2 -Gehalt von 0,23 Gew% auf 0,003 Gew% wurde der Nd_2O_3 -Gehalt auch von 0,048 Gew% auf $< 0,005$ Gew% zurückgenommen. Die Grafik zeigt eine sehr starke Abhängigkeit der Buntheit C^* vom SnO_2 - und Nd_2O_3 -Gehalt. Die Buntheit C^* liegt zwischen 6 bei 0,23 Gew% SnO_2 und 0,048 Gew% Nd_2O_3 und 3,9 bei 0,02 Gew% SnO_2 und $< 0,005$ Gew% Nd_2O_3 . Die eingezeichnete Kurve ist die Regressionsgerade an die Messpunkte.

[0114] Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

Tabelle 1: Glaszusammensetzungen aus den nachfolgenden Beispielen

SO ₃ -Synthese bedeutet: Menge an SO ₃ in Gew%, aus der Menge SO ₃ wird die Menge BaSO ₄ errechnet, das dem Gemenge zugesetzt wird. Alle anderen Angaben sind analytisch ermittelte Werte im Glas.							
in Gew%	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung 2	Zusammensetzung 3	Zusammensetzung 4	Zusammensetzung 5	Zusammensetzung 6 (Vergleichsbeispiel 2)	Zusammensetzung 7 (Vergleichsbeispiel 1)
SiO ₂	66,9	66,9	65,0	65,1	65,2	65,2	66,9
Al ₂ O ₃	21,2	21,3	22,2	20,9	20,8	20,8	21,2
Fe ₂ O ₃	0,02	0,02	0,019	0,085	0,12	0,087	0,02
Na ₂ O	0,4	0,4	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4
K ₂ O	0,07	0,07	---	0,22	0,24	0,16	0,07
CaO	0,12	0,12	---	0,42	0,44	0,42	0,12
MgO	0,83	0,83	0,59	0,37	0,34	0,34	0,83
SrO	0,48	0,48		0,02	0,10	0,02	0,48
BaO	0,73	0,73	2,02	2,3	2,19	2,22	0,73
TiO ₂	2,13	2,13	2,26	3,1	3,11	3,11	2,36
ZnO	1,60	1,60	1,76	1,5	1,52	1,52	1,6
ZrO ₂	1,70	1,70	1,76	1,34	1,38	1,41	1,7
Li ₂ O	3,54	3,54	3,8	3,71	3,61	3,95	3,54
Nd ₂ O ₃	0,048	0,028	---	---	0,015	---	---
SnO ₂	0,25	0,15	0,10	0,24	0,24	0,22	---
SO ₃ Synthese	0,26	0,26	0,53	0,26	0,53	---	0,26
MnO ₂	---	---	---	0,01	0,02	0,01	---
V ₂ O ₅	---	---	---	0,026	0,024	0,023	---

Beispiel 1 (Kleinwanne)

[0115] Eine Nd_2O_3 -haltige Lithium-Alumo-Silicat-Glaszusammensetzung (Zusammensetzung 1) mit 0,25 Gew% SnO_2 wurde in einer Kleinwanne geschmolzen. Das Gemenge enthielt 0,26 Gew% SO_3 , zugesetzt als Ba-Sulfat. Verwendet wurden handelsübliche technische Rohstoffe (Quarzmehl, Al_2O_3 , Al-Hydroxid, Na-Nitrat, K-Carbonat, Li-Carbonat, MgO , TiO_2 , Zirkonsilicat, ZnO , Ca-, Sr-, Ba-Carbonat, Nd_2O_3 , SnO_2 , Ba-Sulfat) mit einem Gesamt-Gehalt an Fe_2O_3 von 0,02 Gew%. Dem Gemenge wurden keine Farboxide zugesetzt. 0,4 Gew% Na_2O wurden als Na-Nitrat zugegeben. Nach mittleren Schmelztemperaturen von ca. 1580 °C bis 1600 °C für die Primärläuterung wurde die mittlere Schmelztemperatur für die Sekundärläuterung auf 1640 °C erhöht. Die mittleren Verweilzeiten lagen jeweils > 4h. Probenahmen nach der Wanne zeigten, dass das Glas reliktfrei geschmolzen wurde. Die Blasenkonzentrationen lagen je nach Schmelzparameter (Schmelztemperatur und Verweilzeit) zwischen 10 und 100 Blasen/kg. Der Gehalt an SO_3 am Ende der Wanne betrug in jedem Fall weniger als 0,0012 Gew%; die analysierte Konzentration von SnO_2 im Glas lag bei 0,23 Gew%. Es wurden ca. 40 % bis 50 % SnO_2 zu SnO umgesetzt.

[0116] Die anschließende Hochtemperaturläuterung bei Temperaturen zwischen 1760 °C und max. 1850 °C mit mittleren Verweilzeiten von 15 min führte zu transparentem farblosem Glas mit Blasenkonzentrationen stabil < 1 Blase/kg. Das so hergestellte farblose Nd_2O_3 -haltige Lithium-Alumo-Silicat-Glas wurde durch Keramisierung in eine Glaskeramik umgewandelt und dessen Transmission und Farbe gemessen. Die Glaskeramik hatte bei einer Schichtdicke von 4 mm eine Lichttransmission Y gemäß des CIE-Farbsystems von 83,5 % und eine Buntheit C^* im CIE-LAB-Farbsystem von 6,0.

Beispiel 2 (Kleinwanne ohne Hochtemperaturläuterung)

[0117] Wie in Beispiel 1 wurde die Nd_2O_3 -haltige Lithium-Alumo-Silicat-Glaszusammensetzung 1 mit 0,25 Gew% SnO_2 und 0,26 Gew% SO_3 , zugesetzt als Ba-Sulfat in einer Kleinwanne mit vergleichbaren Rohstoffen geschmolzen. Das Gemenge war ohne Zusatz von Farboxiden. Nach mittleren Schmelztemperaturen von ca. 1600 °C und mittleren Verweilzeiten von > 5 h für die Primärläuterung wurde die mittlere Schmelztemperatur für die Sekundärläuterung auf ca. 1660 °C erhöht. Die mittleren Verweilzeiten lagen bei mehr als 3 h. Das Glas war reliktfrei geschmolzen. Der SO_3 -Gehalt nach der Wanne lag unter 0,0012 Gew% und die Blasenkonzentration (Blasen > 100 μm) sank stabil unter 2 Blase/kg. Eine Hochtemperaturläuterung war nicht mehr notwendig.

Beispiel 3 (Laborversuch mit wenig SnO_2)

[0118] Im Gasofen wurden 1,4 kg Gemenge aus der Lithium-Alumo-Silicat-Zusammensetzung 3 mit konventionellen technischen Rohstoffen mit 0,10 Gew% SnO_2 und 0,53 Gew% SO_3 als BaSO_4 für 4 h bei 1600 °C geschmolzen. Anschließend wurde gerührt und die Temperatur auf 1680 °C erhöht und weitere 4 h bei 1680 °C gehalten. Nach dem Guss enthielt das Glas ca. 50 Blasen/kg, der SO_3 -Gehalt lag bei 0,0010 Gew%. Nach der Bewertung des Glases im kalten Zustand wurde das Glas einer Hochtemperaturläuterung unterzogen. Dazu wurden zylindrische Bohrkern aus dem eben beschriebenen Glas passend für die Tiegel der Hochtemperaturläuterung hergestellt. Ein 55 mm hoher Bohrkern wurde in einem Ir-Tiegel mit einem Volumen von 140 ml erneut auf 1600 °C aufgeheizt, zum gleichmäßigen Durchschmelzen 30 min bei 1600 °C gehalten und dann mit 975 K/h auf 1925 °C erhitzt und 12 min bei der hohen Temperatur gehalten. Anschließend wurde das heiße Glas in ca. 8 min auf 1500 °C abgekühlt, 10 min gehalten und dann im Kühllofen auf Raumtemperatur thermisch entspannt.

[0119] Das Glas war völlig blasenfrei, alle Blasen wurden entfernt und es kam nicht zu einer Neublasenbildung im Hochtemperaturläuteraggregat.

Das Glas wurde durch thermische Behandlung in eine Glaskeramik überführt. Die Glaskeramik hatte bei einer Schichtdicke von 4 mm eine Transmission Y gemäß des CIE-Farbsystems von 86,2 % und eine Buntheit C^* im CIE-LAB-Farbsystem von 4,3.

Beispiel 4 (Kleinwanne mit wenig SnO_2)

[0120] Die Transmission und insbesondere die Farbe der Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik sind stark abhängig vom SnO_2 -Gehalt.

[0121] SnO_2 -Gehalte von 0,15 Gew% neben 0,26 Gew% SO_3 im Gemenge (Zusammensetzung 2) führen nach der nach Beispiel 1 beschriebenen Wannenfahrweise sowie nach der Keramisierung zu einer Lichttransmission Y gemäß des CIE-Farbsystems von 83,8 % bei 4 mm Schichtdicke und zu einer Buntheit C^* im CIE-LAB-Farbsystem von 5,0 bei 4 mm Schichtdicke. Die erreichten Blasenzahlen lagen < 2/kg.

[0122] Weiter abnehmende SnO_2 -Gehalte verbessern die Lichttransmission und Farbe weiter. Mit Abnahme des SnO_2 -Gehaltes wurde auch der Nd_2O_3 -Gehalt reduziert. SnO_2 -Gehalte von 0,02 Gew% neben 0,26 Gew% SO_3 im Gemenge (Grundzusammensetzung 2 allerdings ohne Nd_2O_3 -Zusatz) führen nach der nach Beispiel 1 beschriebenen

Wannenfahrweise sowie nach der Keramisierung zu einer Lichttransmission Y gemäß des CIE-Farbsystems von 88,2 % und zu einer Buntheit C* im CIE-LAB-Farbsystem von 3,9 bei 4 mm Schichtdicke. Die Abnahme des SnO₂-Gehaltes musste für eine ausreichende Läuterung durch höhere Schmelztemperaturen sowohl für Primär- als auch Sekundärläuterung kompensiert werden. Bei SnO₂-Gehalten < 0,1 Gew% lag die mittlere Schmelztemperatur T₁ bei ca. 1630 °C und T₂ bei 1680 °C verbunden mit mittleren Verweilzeiten von > 4h.

Vergleichsbeispiel 1 (Läutermittel nur SO₃)

[0123] Ohne gleichzeitige SnO₂-Zugabe, also bei reiner Sulfatläuterung fehlt der sekundäre Läuterschritt in der Wanne und eine Hochtemperaturläuterung ist unbedingt notwendig.

[0124] Eine Nd₂O₃-freie LAS-Glaszusammensetzung 7 wurde in einer Wanne ohne SnO₂-Zusatz geschmolzen. Verwendet wurden handelsübliche technische Rohstoffe (Quarzmehl, Al₂O₃, Al-Hydroxid, Na-Nitrat, K-Carbonat, Li-Carbonat, MgO, TiO₂, Zirkonsilicat, ZnO, Ca-, Sr-, Ba-Carbonat, Ba-Sulfat) mit einem Gesamt-Fe₂O₃-Gehalt von 0,02 Gew%. Das Gemenge enthielt 0,26 Gew% SO₃, zugesetzt als Ba-Sulfat. Dem Gemenge wurden keine Farboxide zugesetzt. 0,4 Gew% Na₂O wurde als Na-Nitrat zugegeben. Nach Schmelztemperaturen von 1620 °C für die Primärläuterung wurde die mittlere Schmelztemperatur für die Sekundärläuterung auf über 1650 °C erhöht. Das Glas wurde reliktfrei geschmolzen. Die Blasenkonzentration am Ende des Wanne konnte nicht auf ausreichend kleine Werte < 2 Blasen/kg reduziert werden, sie lag bei ca. 50 Blasen/kg, teilweise bis zu 500 Blasen/kg je nach gewählten Schmelzparametern (Schmelztemperatur und Verweilzeit).

Beispiel 5 (Labor gefärbte Glaskeramik)

[0125] Im Labor wurden 1,4 kg Gemenge der LAS-Glaszusammensetzung 5 mit konventionellen Rohstoffen (Quarzmehl, Al₂O₃, Al-Hydroxid, K-, Ca-, Sr- und Ba-Carbonat, Na-Nitrat, Li-Carbonat, Petalit/Spodumen, MgO, TiO₂, Zirkonsilicat, ZnO, Nd₂O₃, SnO₂, Ba-Sulfat) und 0,53 Gew% SO₃ Läutermittel als Ba-Sulfat hergestellt.

[0126] Das Gemenge wurde im Gasofen bei Temperaturen von 1580 °C 4 h reliktfrei eingeschmolzen und anschließend in einer mit 50Hz beheizten Spule im Kieselglastiegel gerührt und 3 h lang bei 1640 °C gehalten, um eine Sekundärläuterung durchzuführen. Nach Ende der Schmelzzeit wurde das Glas gegossen und mit 20 K/h gekühlt. Das auf diese Weise hergestellte Glas enthielt noch ca. 300 Blasen/kg Glas. Der analysierte SO₃-Gehalt lag bei 0,0015 Gew%. Nach der Bewertung des Glases im kalten Zustand wurde das Glas einer Hochtemperaturläuterung bei 1860 °C mit Verweilzeiten von 12min unterzogen, wobei die Durchführung vergleichbar mit Beispiel 3 war. Das Glas war völlig blasenfrei, alle Blasen wurden entfernt und es kam nicht zu einer Neublasenbildung im Hochtemperaturläuteraggregat.

Beispiel 6 (Kleinwanne gefärbte Glaskeramik)

[0127] Eine Nd-freie Lithium-Alumo-Silicat-Glaszusammensetzung 4 mit 0,24 Gew% SnO₂ wurde in einer Wanne geschmolzen. Verwendet wurden handelsübliche technische Rohstoffe (Quarzmehl, Al₂O₃, Al-Hydroxid, K-, Ca- und Ba-Carbonat, Na-Nitrat, Li-Carbonat, Petalit/Spodumen, MgO, TiO₂, Zirkonsilicat, ZnO, SnO₂, Ba-Sulfat). Das Gemenge enthielt 0,26 Gew% SO₃, zugesetzt als Ba-Sulfat. Dem Gemenge wurden ca. 0,026 Gew% V₂O₅ und 0,09 Gew% Fe₂O₃ als Farboxide zugesetzt. 0,59 Gew% Na₂O wurden als Na-Nitrat zugegeben. Nach mittleren Schmelztemperaturen von ca. 1580 °C für die Primärläuterung wurde die mittlere Temperatur für die Sekundärläuterung auf 1640 °C erhöht. Die mittleren Verweilzeiten für die Sekundärläuterung lagen zwischen 3 und 8 h. Probennahmen nach der Wanne zeigten, dass das Glas reliktfrei geschmolzen wurde. Die Blasenkonzentrationen lagen bei ca. 20 Blasen/kg, je nach Schmelzparameter (Schmelztemperatur und Verweilzeit) auch bis 300 Blasen/kg. Der SO₃-Gehalt lag zwischen 0,0010 und 0,0013 Gew%. Die anschließende Hochtemperaturläuterung bei Temperaturen zwischen 1760 °C und ca. 1850 °C mit mittleren Verweilzeiten von 15 min führte zu Glas mit einer Blasenkonzentration < 1 Blase/kg.

[0128] Als die Schmelztemperaturen für Primär- und Sekundärläuterung um jeweils ca. 40 K angehoben wurden, wurden nach der Wanne stabil Blasenkonzentrationen < 2 Blasen/kg erreicht. Eine Hochtemperaturläuterung war nicht notwendig.

Vergleichsbeispiel 2 (Läutermittel nur SnO₂)

[0129] Wird die Lithium-Alumo-Silicat-Zusammensetzung 6 in der Wanne unter vergleichbaren Schmelzbedingungen wie in Beispiel 1, allerdings ohne Zusatz von Sulfat geschmolzen (reine SnO₂-Läuterung), war es selbst mit der Hochtemperaturläuterung nicht möglich, Blasenkonzentrationen stabil unter 2 Blasen/kg zu bekommen. Das Glas war nicht reliktfrei aufgeschmolzen; immer wieder traten ZrO₂-haltige Einschmelzrelikte im Produkt auf, diese Restrelikte sind permanente Blasenquellen. Besonders nachteilig ist dies, wenn nach Abschluss der Läuterung in der Wanne bzw. im Verlauf der Hochtemperaturläuterung durch die Auflösung der Relikte ständig neue relativ kleine Bläschen gebildet

werden.

[0130] Höhere Einschmelztemperaturen können zwar die Einschmelzrelikte verringern, aber es wird bereits in der Rauschmelze zu viel SnO_2 zu SnO umgesetzt. Bei der Sekundärläuterung steht dann nicht mehr ausreichend O_2 aus der SnO_2 -Umsetzung zum Blasenwachstum zur Verfügung und die Blasen können nicht vollständig entfernt werden.

[0131] Anhand dieser Beispiele ist deutlich zu sehen, dass mit einer kombinierten Sulfat- und SnO_2 -Läuterung bei farblosen und gefärbten Lithium-Alumo-Silicat-Glaszusammensetzungen bei Einhaltung der beanspruchten Parameter ein blasenfreies Glas mit und ohne Hochtemperaturläuterung hergestellt werden kann. Die Blasenkonzentration der Vergleichsversuche zeigen, dass mit SnO_2 allein bzw. Sulfat allein ohne Einsatz der Hochtemperaturläuterung keine Blasenqualität stabil < 2 Blasen/kg erreicht werden kann.

Bezugszeichenliste

[0132]

- | | |
|----|----------------------|
| 1 | Schmelzwanne |
| 2 | Einlegewand |
| 3 | Bodenwand |
| 4 | Auslauf |
| 5 | Wall |
| 6 | Hochtemperaturtiegel |
| 10 | erster Bereich |
| 12 | Gemengeteppich |
| 13 | Hauptströmungswalze |
| 14 | Teilstrom |
| 15 | Quellpunkt |
| 20 | zweiter Bereich |

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramiken, bei dem zur Herstellung eines Lithium-Alumo-Silicat-Glases ein bis auf unvermeidliche Rohstoffverunreinigungen Arsen- und Antimon-freies Glasgemenge und als Läutermittel mindestens eine Sulfatverbindung und SnO_2 eingesetzt wird, wobei SnO_2 in einer Menge von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und die Sulfatverbindung in einer Menge dem Glasgemenge zugesetzt wird, die 0,05 bis 1 Gew.-% SO_3 entspricht, wobei das das Läutermittel aufweisende Glasgemenge in einer Schmelzwanne (1) erschmolzen wird, wobei in einem ersten Bereich (10) der Schmelzwanne (1) eingeschmolzen und eine Primärläuterung durchgeführt wird, wobei im ersten Bereich (10) eine mittlere Schmelztemperatur T_1 auf $T_1 > 1560^\circ\text{C}$ bis 1640°C und eine mittlere Verweildauer der Schmelze t_1 auf $t_1 > 2$ Stunden eingestellt wird, und der Anteil des durch Zersetzung der Sulfatverbindung entstandenen SO_3 während der Durchführung der Primärläuterung auf weniger als 0,002 Gew.-% abgesenkt wird, und wobei in einem zweiten Bereich (20) der Schmelzwanne (1) eine Sekundärläuterung durchgeführt wird, wobei im zweiten Bereich (20) eine mittlere Schmelztemperatur T_2 auf $T_2 > 1640^\circ\text{C}$ bis 1720°C und eine mittlere Verweildauer der Schmelze t_2 auf $t_2 > 1$ Stunde eingestellt wird, wobei für das Verhältnis t_1/t_2 gilt:

$$2 < \frac{t_1}{t_2} < 25$$

und wobei das Lithium-Alumo-Silicat Glas durch eine thermische Behandlung in eine Lithium-Alumo-Silicat-Glaskeramik umgewandelt wird.

- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** als Läutermittel mindestens ein Alkalisulfat und/oder mindestens ein Erdalkalisulfat dem Glasgemenge zugegeben wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Läutermittel BaSO₄ und/oder CaSO₄ eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Läutermittel Na₂SO₄ zugesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine 3. Läuterstufe in Form einer Hochtemperaturläuterung bei Temperaturen > 1750 °C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hochtemperaturläuterung über eine Zeitdauer von mindestens 12 min durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Bereich (10) oxidierend eingeschmolzen wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Glasgemenge Nitrat in einer Konzentration von 0 bis 3 Gew.-% zugegeben wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** transparente, farblose Glaskeramiken hergestellt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** transparente gefärbte Glaskeramiken durch Zusatz färbenden Komponenten hergestellt werden.

Claims

1. Process for producing lithium aluminosilicate glass-ceramics, wherein a lithium aluminosilicate glass is produced using a glass mix which is, except for unavoidable impurities in the raw materials, arsenic- and antimony-free and using at least one solvate compound and SnO₂ as refining agent, where SnO₂ is added in an amount of from 0.02 to 0.5% by weight and the solvate compound is added to the mix in an amount which corresponds to from 0.05 to 1% by weight of SO₃, where the glass mix comprising the refining agent is melted in a melting tank (1), where melting and primary refining is carried out in a first region (10) of the melting tank (1), where an average melting temperature T₁ is set to T₁ from > 1560°C to 1640°C and an average residence time of the melt t₁ is set to t₁ > 2 hours in the first region (10) and the proportion of the SO₃ formed by decomposition of the solvate compound is decreased to less than 0.002% by weight while carrying out the primary refining, and where secondary refining is carried out in a second region (20) of the melting tank (1), where an average melting temperature T₂ is set to T₂ from > 1640°C to 1720°C and an average residence time of the melt t₂ is set to t₂ > 1 hour in the second region (20), where the ratio t₁/t₂ obeys the following relationship:

$$2 < \frac{t_1}{t_2} < 25$$

and the lithium aluminosilicate glass is converted into a lithium aluminosilicate glass-ceramic by a thermal treatment.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** at least one alkali metal sulfate and/or at least one alkaline earth metal sulfate is added as refining agent to the glass mix.
3. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** BaSO₄ and/or CaSO₄ is used as refining agent.

4. Process according to Claim 1 or 2, **characterized in that** Na_2SO_4 is used as refining agent.
5. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** a 3rd refining stage in the form of high-temperature refining at temperatures of $> 1750^\circ\text{C}$ is carried out.
6. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** the high-temperature refining is carried out over a period of at least 12 minutes.
7. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** melting is carried out under oxidizing conditions in the first region (10).
8. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** nitrate is added in a concentration of from 0 to 3% by weight to the glass mix.
9. Process according to any of the preceding claims, **characterized in that** transparent, colourless glass-ceramics are produced.
10. Process according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** transparent coloured glass-ceramics are produced by addition of colour-imparting components.

Revendications

1. Procédé de fabrication de vitrocéramiques à base d'alumo-silicate de lithium, selon lequel, pour la fabrication d'un verre à base d'alumo-silicate de lithium, un mélange vitrifiable exempt d'arsenic et d'antimoine à l'exception des impuretés inévitables des matières premières, et au moins un composé de sulfate et SnO_2 en tant qu'agents d'affinage sont utilisés, SnO_2 étant ajouté en une quantité de 0,02 à 0,5 % en poids et le composé de sulfate en une quantité qui correspond à 0,05 à 1 % en poids de SO_3 au mélange, le mélange vitrifiable comprenant l'agent d'affinage étant fondu dans une cuve de fusion (1), la fusion et un affinage primaire étant réalisés dans une première zone (10) de la cuve de fusion (1), une température de fusion moyenne T_1 de $T_1 > 1560^\circ\text{C}$ à 1640°C et un temps de séjour moyen de la matière fondue t_1 de $t_1 > 2$ heures étant réglés dans la première zone (10), et la proportion de SO_3 formé par décomposition du composé de sulfate étant abaissée pendant la réalisation de l'affinage primaire à moins de 0,002 % en poids, et un affinage secondaire étant réalisé dans une deuxième zone (20) de la cuve de fusion (1), une température de fusion moyenne T_2 de $T_2 > 1640^\circ\text{C}$ à 1720°C et un temps de séjour moyen de la matière fondue t_2 de $t_2 > 1$ heure étant réglés dans la deuxième zone (20), avec pour le rapport t_1/t_2 :

$$2 < \frac{t_1}{t_2} < 25$$

et le verre à base d'alumo-silicate de lithium étant transformé par traitement thermique en une vitrocéramique à base d'alumo-silicate de lithium.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**au moins un sulfate alcalin et/ou au moins un sulfate alcalino-terreux sont ajoutés au mélange vitrifiable en tant qu'agents d'affinage.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** BaSO_4 et/ou CaSO_4 sont utilisés en tant qu'agents d'affinage.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** Na_2SO_4 est ajouté en tant qu'agent d'affinage.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**une 3^e étape d'affinage est réalisée sous la forme d'un affinage à température élevée à des températures $> 1750^\circ\text{C}$.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'affinage à température élevée est réalisé pendant une durée d'au moins 12 minutes.

EP 2 817 265 B9

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**une fusion oxydante a lieu dans la première zone (10).
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**un nitrate est ajouté au mélange vitrifiable en une concentration de 0 à 3 % en poids.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** des vitrocéramiques transparentes incolores sont fabriquées.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** des vitrocéramiques transparentes colorées sont fabriquées par ajout de composants colorants.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

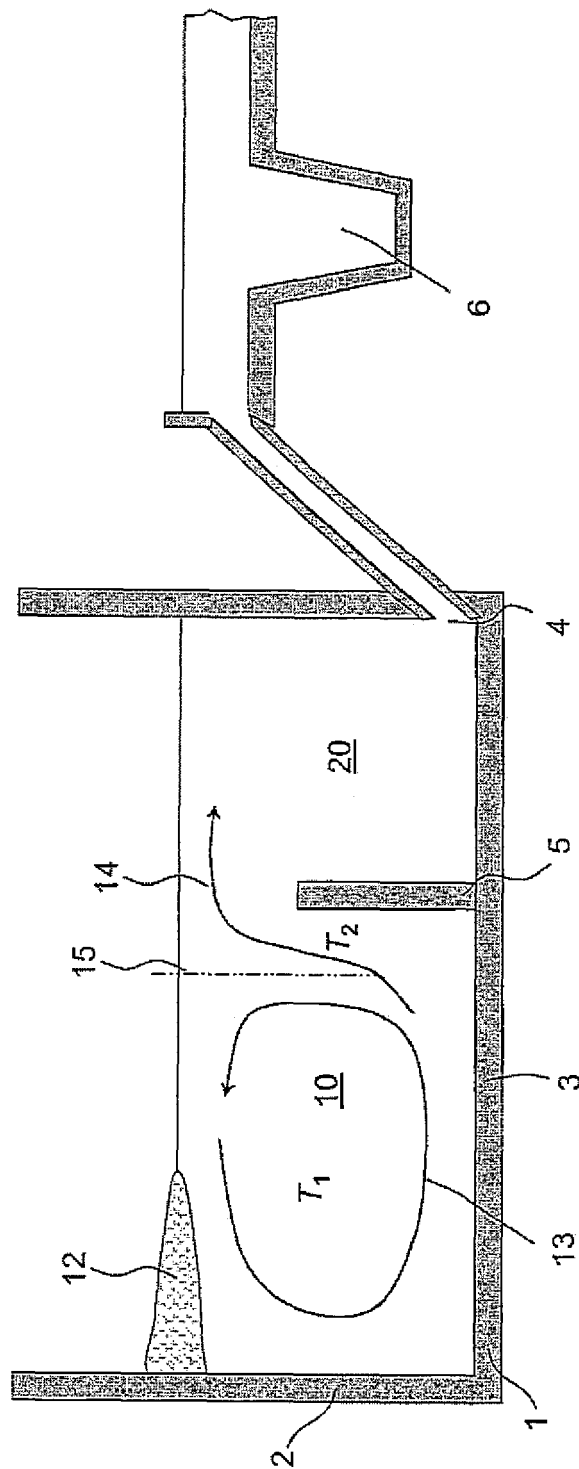
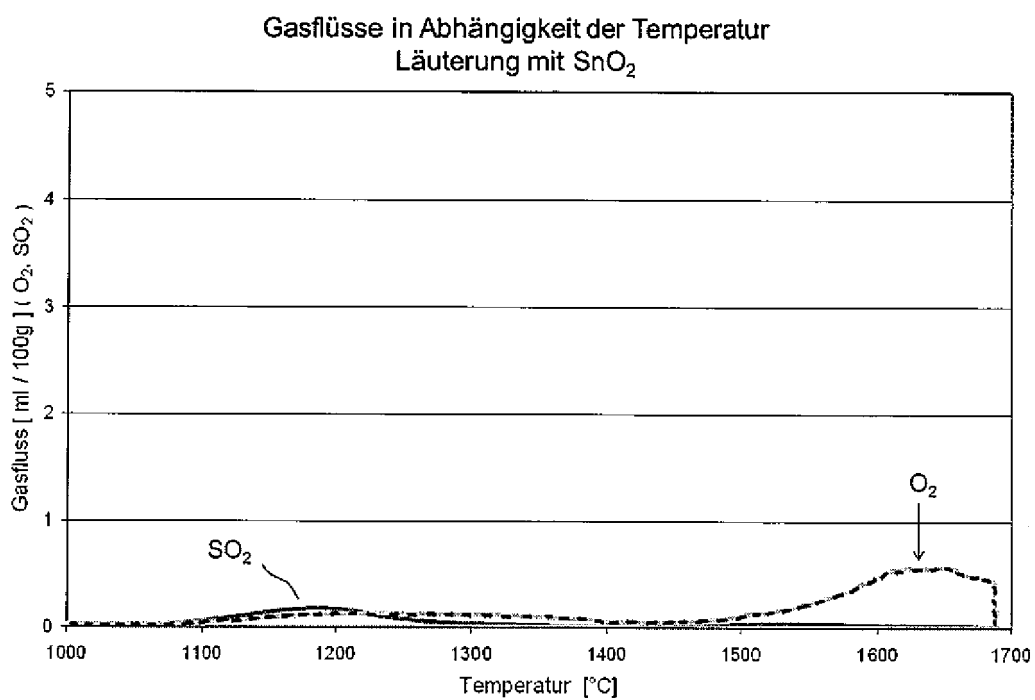
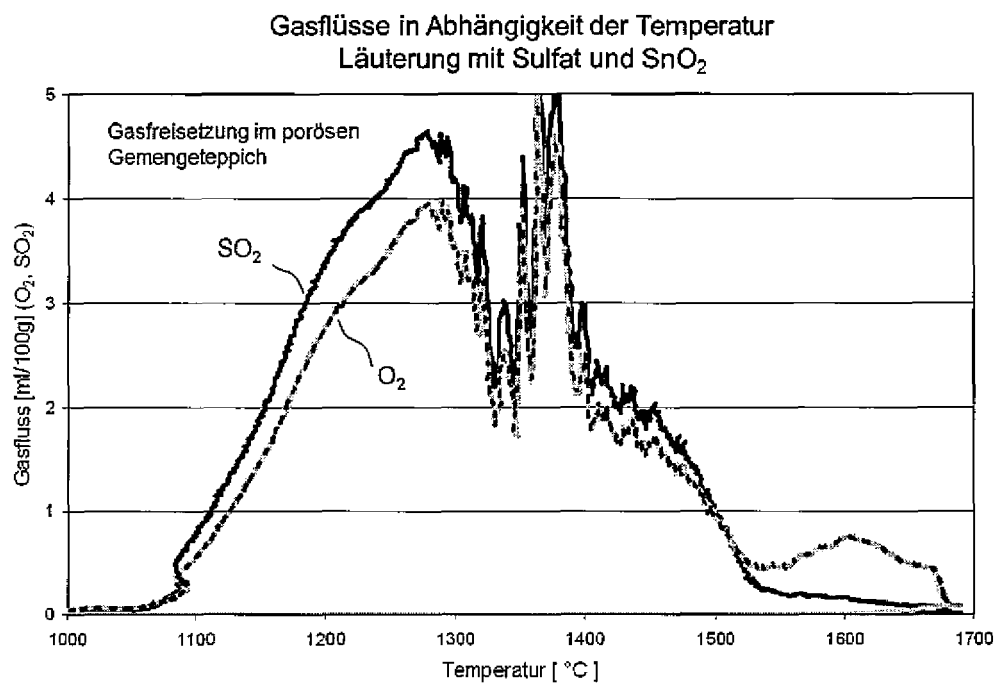


Figure 1

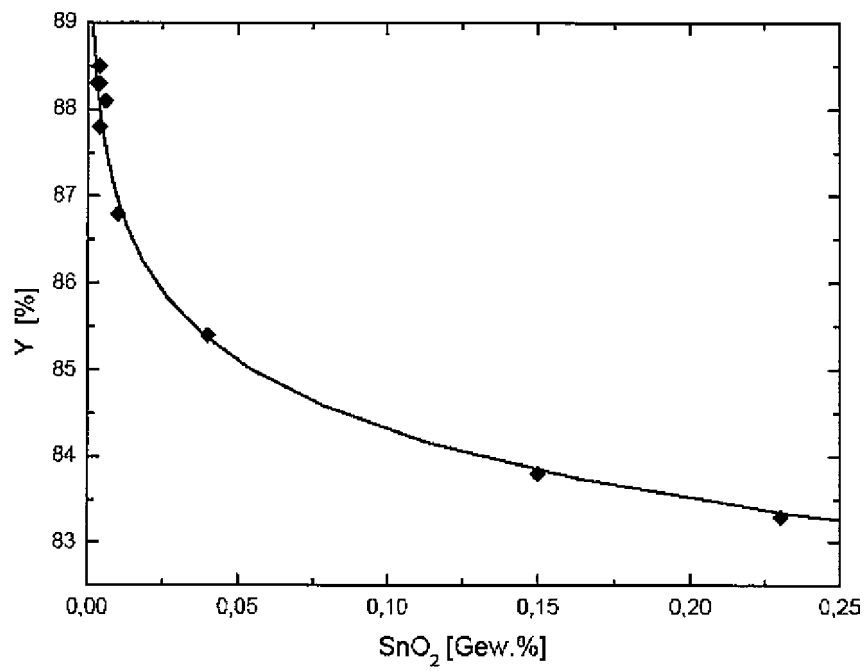


Figur 2



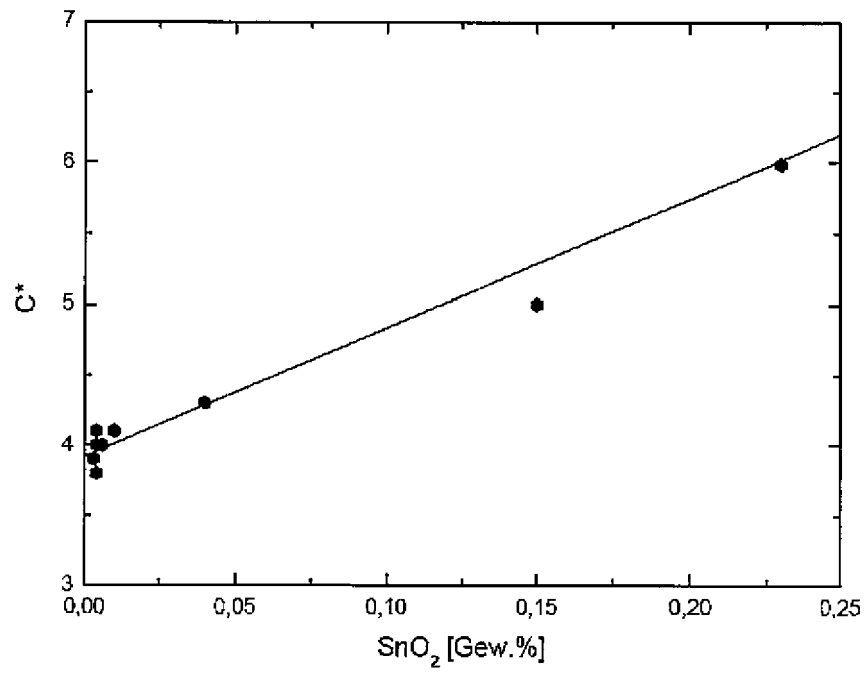
Figur 3

Fig. 4



Figur 4

Fig. 5



Figur 5

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19939771 A1 [0011]
- DE 19939787 A1 [0015]
- US 7763559 B2 [0017]
- US 6376403 B1 [0018]
- DE 10346197 B4 [0019]
- WO 2007018910 A2 [0020]
- WO 2008123942 A1 [0020]
- WO 2008065166 A [0021]
- DE 102009011850 B3 [0022]
- WO 2012010278 A1 [0023]
- EP 1837312 B1 [0024]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Glastechnische Fabrikationsfehler. Springer-Verlag [0002]