



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 339 406**

⑮ Int. Cl.:

**C03C 1/10** (2006.01)

**C03C 3/085** (2006.01)

**C03C 3/095** (2006.01)

**C03C 4/02** (2006.01)

**C03C 10/14** (2006.01)

⑫

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **07821815 .3**

⑯ Fecha de presentación : **25.10.2007**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **2076468**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.2009**

⑭ Título: **Materiales vitrocerámicos de cuarzo  $\beta$  azules, artículos fabricados a partir de los mismos y procedimiento de fabricación.**

⑩ Prioridad: **27.10.2006 FR 06 54585**

⑬ Titular/es: **Eurokera  
B.P. 1  
77640 Jouarre, FR**

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.05.2010**

⑭ Inventor/es: **Wondraczek, Lothar**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.05.2010**

⑭ Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 339 406 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Materiales vitrocerámicos de cuarzo  $\beta$  azules, artículos fabricados a partir de los mismos y procedimiento de fabricación.

5

### Campo técnico

La presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos de cuarzo  $\beta$ , a artículos que los comprenden y a procedimientos para su fabricación. En particular, la presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos de cuarzo  $\beta$  que presentan un color azul, a artículos que comprenden dichos materiales y a procedimientos para fabricarlos. La presente invención es útil, por ejemplo, en la fabricación de placas de cocina.

### Antecedentes

15 Se ha descrito en numerosas publicaciones vitrocerámica transparente con bajo coeficiente de expansión térmica, que contiene una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, en particular por W. Hoeland y G. Beall en Glass-Ceramic Technology, Am. Ceram. Soc., Westville (2002), páginas 88-96. Dicha vitrocerámica se obtiene generalmente a partir de un vidrio precursor (más convencionalmente una mezcla de los constituyentes de dicho vidrio) cuya composición es de tipo  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS). Dicha composición puede contener varios constituyentes 20 secundarios, tales como:

- $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , como agentes de nucleación;
- fluoruros o fosfatos y óxidos alcalinotérreos para optimizar la fusión y la microestructura en particular;
- 25 • cócteles de óxidos de iones polivalentes responsables del color tales como:
  - $[\text{Co}_3\text{O}_4-\text{NiO}-\text{Fe}_2\text{O}_3]$  (la patente US nº 5.179.045) para lograr un color burdeos,
  - $[\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-(\text{MnO}_2, \text{V}_2\text{O}_5)]$  (la patente US nº 4.526.872) para lograr un color marrón claro,
  - $[\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3]$  (la patente US nº 5.422.318) para lograr un color champagne ámbar,
  - $[\text{V}_2\text{O}_5-(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3)]$  (la patente US nº 5.070.045) para lograr un color de negro a marrón rojizo oscuro.
  - $[\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-\text{NiO}]$  (documento US nº 5.010.041) para lograr un color de gris a bronce; y
  - muchos otros para lograr colores específicos según se desee en un contexto dado; y
- 35 • por lo menos un agente de afinado, generalmente  $\text{As}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , para eliminar inclusiones gaseosas de la masa de vidrio fundido.

45 Dicha vitrocerámica se obtiene tratando con calor el vidrio precursor o la mezcla de constituyentes de dicho vidrio (puede utilizarse la expresión carga mineral, carga mineral precursora en sí de dicho vidrio). La fabricación de artículos con vitrocerámica de cuarzo  $\beta$  comprende convencionalmente las tres etapas sucesivas principales recordadas a continuación:

- 50 - una primera etapa de fusión para fundir un vidrio mineral o una carga, precursora de un vidrio de este tipo, realizada generalmente a entre 1.550 y 1.700°C,
- una segunda etapa de enfriamiento y conformación del vidrio fundido obtenido, y
- 55 - una tercera etapa de cristalización o ceramización del vidrio enfriado conformado llevando a cabo un tratamiento térmico adecuado.

60 Dicha vitrocerámica encuentra aplicación en numerosas áreas y en particular en sustratos de vidrio para chimeneas, placas de cocina, lentes protectoras, vidrio de seguridad.

Sería interesante desarrollar un material vitrocerámico de cuarzo  $\beta$  que muestre una coloración azul.

### Sumario

65

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un material vitrocerámico azul transparente que comprende una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, que comprende:

# ES 2 339 406 T3

- proporcionar un vidrio precursor de aluminosilicato de litio que comprende  $TiO_2$  como agente de nucleación y por lo menos un agente reductor de vidrio; y
- calentar el vidrio precursor en condiciones que garantizan la ceramización; y caracterizado porque el vidrio precursor comprende por lo menos un sulfuro de metal como agente reductor de vidrio.

5 En ciertas formas de realización del procedimiento de la presente invención, la etapa de proporcionar un artículo de vidrio precursor de aluminosilicato de litio comprende:

- 10 - fundir una mezcla de lotes del vidrio precursor, que comprende precursor de  $TiO_2$ , para formar el vidrio precursor;
- conformar el vidrio precursor para dar la forma deseada, y

15 el procedimiento está caracterizado porque se incluye por lo menos un sulfuro de metal en la mezcla de lotes del vidrio precursor

20 En ciertas formas de realización del procedimiento de la presente invención, dicho por lo menos un sulfuro de metal se selecciona de entre  $MgS$ ,  $ZnS$  y sus mezclas.

25 En ciertas formas de realización del procedimiento de la presente invención, el vidrio precursor comprende por lo menos el 0,02% en peso de azufre expresado en cuanto a  $ZnS$ , o porque dicha mezcla de lotes comprende del 0,5 al 3% en peso, ventajosamente del 1 al 2% en peso, de  $ZnS$ , del peso total de la mezcla de lotes.

En ciertas formas de realización del procedimiento de la presente invención, dicho vidrio o dicha mezcla de lotes comprende por lo menos un oxidante.

30 En ciertas formas de realización del procedimiento de la presente invención, dicho vidrio o dicha mezcla de lotes comprende:

- hasta el 0,6% en peso de  $SnO_2$ ; y/o
- 35 - hasta el 1% en peso de  $CeO_2$ ; y/o
- hasta el 1% en peso de  $WO_3$ .

40 En ciertas formas de realización del procedimiento de la presente invención, dicho vidrio o dicha mezcla de lotes está esencialmente libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio.

45 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un material vitrocerámico de tipo  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  transparente, azul que comprende una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, que puede obtenerse mediante un procedimiento descrito de manera resumida anteriormente, que presenta una composición:

que comprende  $TiO_2$ , azufre, por lo menos un óxido de metal, ventajosamente  $MgO$  y/o  $ZnO$ ; y  
está esencialmente libre de haluros y fosfatos.

50 En ciertas formas de realización del material vitrocerámico de la presente invención, el material vitrocerámico presenta una composición, expresada en cuanto a porcentajes en peso basados en óxidos, que comprende:

55	$SiO_2$	65-72
	$Al_2O_3$	18-23
	$Li_2O$	3-5
60	$K_2O + Na_2O$	0-2
	$MgO$	0-3
	$SrO$	0-2
65	$BaO$	0-2

# ES 2 339 406 T3

ZnO	0,5-4
ZrO <sub>2</sub>	1-3,3
5 TiO <sub>2</sub>	0,4-5; y
Azufre (en cuanto a SO <sub>3</sub> )	≥ 0,01.

10 En ciertas formas de realización del material vitrocerámico de la presente invención, la composición del material vitrocerámico comprende además un oxidante.

En ciertas formas de realización del material vitrocerámico de la presente invención, la composición del material vitrocerámico comprende:

- 15 - hasta el 0,6% en peso de SnO<sub>2</sub>; y/o  
- hasta el 1% en peso de CeO<sub>2</sub>; y/o  
20 - hasta el 1% en peso de WO<sub>3</sub>.

25 Una o más formas de realización de la presente invención presentan una o más de las siguientes ventajas: la vitrocerámica puede presentar un bajo coeficiente de expansión térmica; en segundo lugar, la vitrocerámica puede presentar un color azul con intensidad diversa.

## Breve descripción del dibujo

30 El dibujo adjunto es un diagrama que muestra las curvas de transmisión de una serie de artículos vitrocerámicos según la presente invención y un ejemplo comparativo.

## Mejor modo de poner en práctica la invención

35 La presente invención pertenece al sector de la vitrocerámica de cuarzo  $\beta$  que presenta un color azul, de oscuridad mayor o menor. El objetivo de la invención es más particularmente:

- un procedimiento para la producción de vitrocerámica azul transparentes que contiene una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal;  
40 - un procedimiento para producir artículos con dicha vitrocerámica;  
- vitrocerámica azul transparente novedosa que contiene una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal;  
45 - artículos con dicha vitrocerámica novedosa; y  
- vidrio precursor para dicha vitrocerámica novedosa.

50 La presente invención se basa en la acción de compuestos originales, dentro de las composiciones de dicha vitrocerámica, para conferir el color azul.

55 Respecto al color azul, los expertos en la materia saben que mientras que los iones Ti<sup>4+</sup> son esencialmente incoloros, es decir, no confieren color al sustrato (líquidos, vidrio..) que los contiene, los iones Ti<sup>3+</sup> confieren una coloración azul a dicho sustrato debido a transiciones electrónicas d → d (Phys. Chem. Glass. 42 (2001) 231-239). Por tanto, una manera conocida para generar el color azul dentro de un vidrio o vitrocerámica que contiene titanio consiste en reducir los iones Ti<sup>4+</sup>.

60 Por el contrario, la oxidación elimina el color de un sustrato que inicialmente contenía ion Ti<sup>3+</sup>.

65 La obtención del color azul para vitrocerámica, con bajo coeficiente de expansión térmica, cuya composición de tipo Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (LAS) contiene TiO<sub>2</sub>, reduciendo parte de los iones Ti<sup>4+</sup> a iones Ti<sup>3+</sup>, se describió por tanto en las patentes US nº 4.084.974, nº 5.064.460 y nº 5.064.461.

Según las enseñanzas de la patente US nº 4.084.974, dicha reducción se realiza a través de la acción de un agente reductor carbonáceo elegido de entre carbono, azúcar y almidón. A escala industrial, dicha acción produce problemas, en particular con respecto al afinado y la homogeneidad del vidrio.

## ES 2 339 406 T3

Según las enseñanzas de la patente US nº 5.064.460, dicha reducción se realiza a través de la acción de un agente reductor elegido de entre un fosfato que contiene hidrógeno,  $Ti_2O_3$  y/o un cloruro. La acción de dicho cloruro produce problemas:

- 5        • aumenta la cantidad de fase vítreo residual tras la ceramización,
- 10      • conduce a la formación de  $ZnCl_2$ , un gas clorado volátil cuya liberación debe controlarse y por tanto a vidrios precursores cuyo contenido en  $ZnO$  disminuye, conduciendo a un aumento en la expansión térmica,
- 15      • además, para tener en cuenta el consumo de cloruro (debido a la volatilidad del  $ZnCl_2$ ), la cantidad de partida utilizada debe ser sustancial (contenido del 6% en peso); lo que no está libre de problemas relacionados con la corrosión, el afinado...

15      Según las enseñanzas de la patente US nº 5.064.461, dicha reducción se realiza utilizando cloruros en condiciones especiales, destinada a minimizar los problemas mencionados anteriormente. La composición de la carga de partida inicial está limitada por tanto con respecto al problema de volatilización de  $ZnCl_2$  en particular. Por tanto, está libre de zinc. Todavía es necesario utilizar del 2 al 6 por ciento en peso de cloruro para obtener el color deseado. Esto produce problemas de tratamiento de gases, corrosión, afinado y, tal como se indicó anteriormente, supone una influencia sobre 20 la ceramización.

En dicho contexto, al inventor puede atribuirse la propuesta de una vía original de particular interés para obtener vitrocerámica azul transparente con bajo coeficiente de expansión térmica.

25      Muestras de 1 mm de espesor de dicha vitrocerámica presentan generalmente los valores facilitados a continuación para los parámetros  $L^*$  (claridad),  $a^*$  y  $b^*$  (coordenadas de color) en el espacio de color determinado por "CIE 1976 Lab" (International Commission on Illumination):

$$10 < L^* < 90$$

$$-128 < A^* < +60, \text{ y}$$

$$-128 < B^* < 0$$

35      La vitrocerámica de la invención presenta también generalmente un coeficiente de expansión térmica (medido a 25-700°C) de entre  $-15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  y  $+20 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

40      El primer objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento original para producir vitrocerámica azul transparente, que contiene una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal (representando dicha solución sólida de cuarzo  $\beta$  por lo menos dos tercios de la fase cristalina). Dicho procedimiento comprende convencionalmente el tratamiento térmico de un vidrio de aluminosilicato de litio (vidrio LAS) o de una carga, por sí misma un precursor de un vidrio de este tipo, en condiciones que garantizan la ceramización; incluyendo dicho vidrio o dicha carga  $TiO_2$ , o una fuente de  $TiO_2$ , como agente de nucleación y por lo menos un agente reductor de vidrio.

45      De manera característica, para la implementación de dicho procedimiento, se utiliza por lo menos un sulfuro de metal como agente reductor de vidrio; ventajosamente se utiliza un único sulfuro de metal como único agente reductor de vidrio.

50      El segundo objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir un artículo con una vitrocerámica azul transparente que contiene una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal (representando dicha solución sólida de cuarzo  $\beta$  por lo menos dos tercios de la fase cristalina). Dicho procedimiento, convencionalmente, comprende:

- 55      - fundir un vidrio de aluminosilicato de litio (vidrio LAS) o una carga inorgánica, por sí misma un precursor de un vidrio de este tipo,
- 60      - enfriar el vidrio fundido obtenido, y conformarlo simultáneamente para dar la forma requerida para el artículo final previsto, y
- 65      - ceramizar dicho vidrio formado;

incluyendo dicho vidrio o dicha carga  $TiO_2$  o una fuente de  $TiO_2$  como agente de nucleación, y por lo menos un agente reductor de vidrio.

65      De manera característica, para la puesta en práctica de dicho procedimiento, se utiliza por lo menos un sulfuro de metal como agente reductor de vidrio; ventajosamente se utiliza un único sulfuro de metal como único agente reductor de vidrio.

## ES 2 339 406 T3

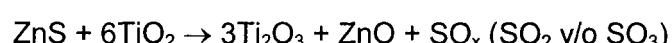
Para la puesta en práctica de los dos procedimientos anteriores (procedimientos conocidos *per se*: procedimientos de ceramización realizados sobre una composición que contiene  $TiO_2$  y un agente reductor que *a priori* puede reducir por lo menos parte de los iones  $Ti^{4+}$  a iones  $Ti^{3+}$ ), se utiliza por lo menos un sulfuro de metal de manera característica, original como agente reductor de vidrio.

5 Dicho sulfuro de metal puede utilizarse solo o en combinación con otro sulfuro de metal y/o con por lo menos otro agente reductor de vidrio de otro tipo (véase anteriormente).

10 Ventajosamente, para la implementación de los procedimientos de la invención, no se utiliza un agente reductor de otro tipo. Lo más ventajosamente, se utiliza un único sulfuro de metal como único agente reductor de vidrio.

15 Para la puesta en práctica de los procedimientos de la invención, dicho por lo menos un sulfuro de metal se elige generalmente de entre  $MgS$ ,  $ZnS$  y sus mezclas. También es posible la utilización de  $Na_2S$ . Se utiliza ventajosamente  $ZnS$  y se utiliza lo más ventajosamente como único agente reductor de vidrio.

15 Según la invención, el color azul se obtiene característicamente a través de la adición de por lo menos un sulfuro de metal a la composición que va a ceramizarse. Como variante preferida especificada anteriormente -adición de  $ZnS$ - la obtención de dicho color azul se basa *a priori* en la reacción:



20 La cantidad utilizada de dicho por lo menos un sulfuro de metal debe ajustarse, incluso cuando se optimiza, en relación con el contexto:

- dicho por lo menos un sulfuro de metal es o no es un único agente reductor de vidrio;
- se añade a una carga o está presente en un vidrio precursor, formado previamente;
- desea obtenerse un color azul de oscuridad mayor o menor.

35 El ajuste y la optimización en consideración están dentro del alcance de los expertos en la materia.

35 Si se utiliza  $ZnS$  como único agente reductor de vidrio en el significado de la invención, para poner en práctica el procedimiento de la invención, se utiliza generalmente:

- un vidrio que contiene por lo menos el 0,02% en peso de azufre, expresado en  $ZnS$ ; o
- una carga que contiene del 0,5 al 3% en peso, ventajosamente del 1 al 2% en peso, de  $ZnS$ .

45 Junto con dicho por lo menos un sulfuro de metal, el vidrio precursor o la carga precursora pueden contener por lo menos un oxidante. Dicho oxidante es adecuado para atenuar la acción reductora de dicho por lo menos un sulfuro de metal, y de ese modo puede permitir "controlar" de la coloración azul final de mayor o menor oscuridad. Dicho oxidante puede seleccionarse en particular de entre  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $WO_3$  y sus mezclas.

50 Dicho vidrio o dicha carga precursora pueden contener en particular:

- hasta el 0,6% en peso de  $SnO_2$ ; y/o
- hasta el 1% en peso de  $CeO_2$ ; y/o
- hasta el 1% en peso de  $WO_3$ .

55 A título ilustrativo, puede indicarse que, en un contexto de utilización conjunta de  $ZnS$  y  $SnO_2$  en presencia de  $TiO_2$ , ambas reacciones compiten *a priori* compete con otra:



60 Los procedimientos de ceramización de la invención, puestos en práctica de manera conocida *per se*, utilizando un reductor original para la probable reducción de por lo menos parte de los iones  $Ti^{4+}$  a iones  $Ti^{3+}$ , incluye general-

mente el afinado del vidrio fundido antes de la etapa de ceramización real. El inventor ha encontrado que dicho por lo menos un sulfuro de metal, utilizado según la invención, opcionalmente en combinación con por lo menos un oxidante, actúa como agente de afinado a través de la formación de SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub> y/o SO<sub>3</sub>). Por tanto, es posible minimizar, incluso hasta anular, la presencia de agentes de afinado convencionales tales como As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y haluros, cuando 5 se implementan los procedimientos de la invención. Esto es sumamente ventajoso con respecto a la toxicidad de los productos involucrados (As, Sb) y/o facilita la realización de los procedimientos (problema del manejo de productos volátiles, corrosión, con haluros). Por tanto, según una variante particularmente ventajosa de la puesta en práctica de los procedimientos de ceramización de la invención, el vidrio o la carga precursora, precursora de la vitrocerámica o 10 artículo vitrocerámico involucrado, no contiene ningún óxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) u óxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), con la excepción de cantidades traza inevitables de los mismos.

Los expertos en la materia habrán entendido ya la ventaja de la presente invención, y del enfoque nuevo propuesto (presencia de por lo menos un sulfuro de metal, tal como ZnS, MgS, Na<sub>2</sub>S con la presencia opcional de por lo menos un oxidante) para conferir un color azul “controlado” a dicha vitrocerámica. Este enfoque nuevo no requiere la utilización 15 específica de un carbono, fosfato o haluro. No excluye la presencia de zinc. Es ventajoso con respecto a la realización del afinado (véase anteriormente). Permite que se obtenga un color azul, de mayor o menor oscuridad, sin la utilización de cócteles de óxidos que contienen generalmente metales pesados tales como Co, Cr, Ni. Este enfoque nuevo no es perjudicial para la transparencia y/o las propiedades de expansión térmica de la vitrocerámica.

20 El tercer objetivo de la invención es proporcionar vitrocerámica azul transparente que puede obtenerse utilizando el procedimiento descrito anteriormente (primer objeto de dicha invención).

El cuarto objetivo de la presente invención es proporcionar artículos de vitrocerámica azul transparente que puede 25 obtenerse utilizando el procedimiento descrito anteriormente (segundo objetivo de la presente invención).

25 Dicha vitrocerámica y artículos vitrocerámicos conllevan la rúbrica del procedimiento utilizado para obtener los mismos:

- su composición incluye el óxido del por lo menos un metal utilizado como sulfuro, es decir, por lo menos 30 un óxido de metal; por tanto, incluye generalmente el óxido de magnesio y/o zinc, ventajosamente óxido de zinc. El contenido en óxido de zinc se encuentra generalmente entre el 0,5 y el 4 por ciento en peso;
- su composición incluye azufre. El contenido en azufre no es sustancial debido a la volatilidad del SO<sub>2</sub> 35 y/o SO<sub>3</sub>, pero no es un contenido cero debido a la acción de dicho por lo menos un sulfuro de metal. Es generalmente del 0,01 por ciento en peso o más, expresado en SO<sub>3</sub> (generalmente sigue estando al 0,25 por ciento en peso o menos expresado en SO<sub>3</sub>).
- su composición está libre de haluro y fosfato, con la excepción de cantidades traza inevitables. En la misma 40 se distinguen por sí mismas de las composiciones de las tres patentes US mencionadas en la introducción de la presente memoria. En vista de dicha introducción, puede entenderse la ausencia ventajosa de los haluros. Con respecto a los fosfatos, se sabe que su presencia aumenta la heterogeneidad y opalescencia de la vitrocerámica.

45 Ventajosamente, su composición también está libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio, con la excepción de cantidades trazas inevitables de los mismos. Pueden utilizarse otros agentes de afinado, e incluso mejor dicho por lo menos un sulfuro de metal incluido para lograr el color azul puede garantizar por sí mismo la función del agente de afinado. A nivel del afinado, no se excluye la utilización conjunta de dicho por lo menos un sulfuro de metal con por lo menos otro agente de afinado de otro tipo, diferente del óxido de arsénico u óxido de antimonio.

50 Los artículos de una vitrocerámica azul de la invención pueden ser de diferentes tipos. Pueden ser en particular placas de cocina, utensilios de cocina, platos de hornos microondas, ventanas de chimeneas, puertas o ventanas contra el fuego, ventanas de visión para hornos de catálisis o pirólisis, lentes o artículos de vajilla. Esta no es una lista exhaustiva.

55 Según su tercer objetivo, la presente invención se refiere especialmente a vitrocerámica azul transparente que contiene una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal cuya composición, expresada en porcentaje en peso de óxidos, consiste esencialmente en:

60	SiO <sub>2</sub>	65-72
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18-23
	Li <sub>2</sub> O	3-5
65	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0-2

## ES 2 339 406 T3

	MgO	0-3
	SrO	0-2
5	BaO	0-2
	ZnO	0,5-4
10	ZrO <sub>2</sub>	1-3,3
	TiO <sub>2</sub>	0,4-5; y

cuya composición también contiene azufre, expresado en SO<sub>3</sub>, en una cantidad de por lo menos el 0,01 por ciento en peso, y está libre de haluros y fosfatos con la excepción de cantidades traza inevitables de los mismos.

15 Se ha indicado que la composición “consiste esencialmente” en los porcentajes de óxidos facilitados. Esto significa que en la vitrocerámica la suma de los óxidos enumerados representa por lo menos el 95% en peso, generalmente por lo menos el 98% en peso. Realmente no se excluye que puedan encontrarse otros compuestos en cantidades pequeñas 20 en dicha vitrocerámica tales como La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y agentes de color (tales como Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para actuar sobre los tonos azules).

Haciendo referencia a la composición anterior, puede especificarse, de manera no limitativa, tal como sigue:

- 25 La vitrocerámica en consideración es del tipo LAS. Contienen Li<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como constituyentes esenciales de la solución sólida de cuarzo  $\beta$ , confiriendo transparencia y un bajo coeficiente de expansión térmica a los mismos.
- 30 De manera característica, contienen óxido de zinc. Dicho óxido de zinc es una rúbrica de la acción del ZnS en su procedimiento de producción. No se excluye tampoco que se utilice el óxido de zinc, como material de partida, con una visión particular para mejorar la fusión y optimizar el coeficiente de expansión térmica.
- 35 Se utiliza TiO<sub>2</sub> como agente de nucleación a un contenido de entre el 0,4 y el 5% en peso. Se utiliza ventajosamente a un contenido de entre el 2 y el 3% en peso, lo más ventajosamente a un contenido de entre el 2,1 y el 2,8% en peso. Si la cantidad de TiO<sub>2</sub> es demasiado baja, la cristalización no será homogénea, el tamaño del cristal aumentará y se produce opalescencia. Para obtener el color azul, se reduce generalmente del 0,1 al 10% del titanio a Ti<sup>3+</sup>.
- 40 La vitrocerámica contiene ZrO<sub>2</sub> como otro agente de nucleación. El contenido en ZrO<sub>2</sub> es ventajosamente inferior al 2% en peso. La disolución de ZrO<sub>2</sub> en el vidrio fundido puede dar lugar a problemas.
- 45 Los óxidos alcalinotérreos se utilizan para mejorar las propiedades de fusión, para estabilizar la fase vítrea y para actuar sobre la microestructura de vitrocerámica. Si se utilizan en cantidad excesiva, la expansión térmica puede alcanzar valores perjudiciales. Se ha comprobado que pequeñas cantidades de MgO, preferiblemente inferiores al 1% en peso, incluso inferiores al 0,7% en peso y de manera adicional preferiblemente inferiores al 0,5% en peso, pueden reducir la dispersión reduciendo el tamaño de las unidades cristalinas. Pueden utilizarse BaO y SrO para ejercer una influencia sobre la microestructura, sobre el índice de refracción del vidrio residual y sobre el coeficiente de expansión térmica.
- 50 Se utilizan óxidos alcalinos, distintos de Li<sub>2</sub>O, es decir, Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O como agentes de flujo y para aumentar la expansión térmica. La vitrocerámica de la invención presenta ventajosamente un contenido en K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O de entre el 0 y el 1% en peso. Ventajosamente, no contienen Na<sub>2</sub>O.
- 55 La vitrocerámica de la invención contienen azufre (debido a la acción de ZnS y opcionalmente de por lo menos otro sulfuro, utilizado o no como agente reductor durante el procedimiento de producción). Generalmente contienen poco del mismo (debido a la volatilidad de SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>). El contenido en azufre, expresado en SO<sub>3</sub>, es de por lo menos el 0,01% en peso. Puede indicarse, aunque de ningún modo se limita al mismo, que dicho contenido en azufre oscila generalmente desde el 0,01 hasta el 0,25% en peso.
- 60 La vitrocerámica de la invención no contiene haluros ni fosfatos, con la excepción de cantidades traza inevitables de los mismos.
- 65 La vitrocerámica también puede contener por lo menos un oxidante. Se ha observado que en el caso de que se utilice por lo menos uno de dichos oxidantes, los porcentajes son ventajosamente:
  - hasta el 0,6% en peso de SnO<sub>2</sub>; y/o
  - hasta el 1% en peso de CeO<sub>2</sub>; y/o

# ES 2 339 406 T3

- hasta el 1% en peso de  $\text{WO}_3$ .

- 5 • Finalmente, en vista de lo expuesto anteriormente, se habrá entendido que la vitrocerámica, cuya composición se especificó anteriormente, presenta también ventajosamente una composición que está libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio con la excepción de trazas inevitables de los mismos.

10 Según su cuarto objetivo, la presente invención se refiere particularmente a artículos vitrocerámicos azul transparente que contiene una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, cuya composición es tal como se indicó anteriormente. Dichos artículos pueden consistir en particular en placas de cocina, utensilios de cocina, platos de hornos microondas, ventanas de chimeneas, puertas y ventanas contra el fuego, ventanas de visión de hornos de catalisis o pirólisis, lentes o artículos de vajilla. Evidentemente, esta lista no es exhaustiva.

15 Según su quinto y último objetivo, la presente invención se refiere a vidrio de aluminiosilicato de litio, precursores de la vitrocerámica cuya composición se facilitó anteriormente. Dicho vidrio presenta la composición indicada.

La invención se ilustra a continuación en los siguientes ejemplos y la figura adjunta.

20 De manera más precisa, se facilita el ejemplo C como ejemplo comparativo, y los ejemplos 1 a 4 ilustran dicha invención.

25 La figura adjunta muestra la transmisión (expresada en %) en relación con la longitud de onda (expresada en nanómetros) para muestras de vitrocerámica de los ejemplos C, 1 y 4, de 1 mm de espesor (véase a continuación). Dichas muestras se prepararon cortando discos de 32 mm de diámetro de los bloques de materiales vitrocerámicos obtenidos. Dichos discos (4 mm de espesor: véase a continuación) se pulieron entonces en ambos lados hasta un espesor de 1 mm.

Las curvas obtenidas para las muestras de los ejemplos 1 y 4 son características del color azul de dichas muestras.

## 30 Ejemplos

35 Se mezclaron lotes de 1.000 g de materiales de partida [óxidos (ejemplo C), óxidos +  $\text{ZnS}$  (ejemplos 1 a 4)], en las cantidades facilitadas en la primera parte de la tabla 1 a continuación, para preparar mezclas homogéneas.

35 Se dispusieron dichas mezclas en crisoles de platino para la fusión. Se dispusieron los crisoles llenos en un horno precalentado a 1.400°C. Se sometieron al siguiente ciclo de fusión:

- 40 - se eleva la temperatura hasta 1.630°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min.;  
- se mantiene esta temperatura de 1.630°C durante 3 horas.

45 A continuación, se retiraron los crisoles del horno y se vertió el cristal fundido sobre una placa de acero precalentada. Se enrolló hasta un espesor de 4 mm. Se obtuvieron bloques de vidrio de aproximadamente 20 cm x 30 cm. Se recocieron a 650°C y luego se enfriaron suavemente.

El color de los bloques de vidrio obtenidos variaba desde amarillo claro hasta violeta oscuro.

50 A continuación, se sometieron dichos bloques de vidrio a ceramización (cristalización) a temperaturas que oscilaban desde 660 hasta 900°C, de manera más precisa:

- 55 - tratamiento térmico inicial durante 45 min. de desde 660°C hasta 820°C; seguido por  
- tratamiento térmico durante 15 min. a 900°C.

La vitrocerámica obtenida presentaba los tonos y propiedades indicados en la segunda parte de la tabla 1 a continuación.

60 Se trataron térmicamente cinco lotes:

- 65 - el lote correspondiente al ejemplo C (ejemplo comparativo) no contiene  $\text{ZnS}$  (sin azufre);  
- los correspondientes a los ejemplos 1, 2 y 4 contienen respectivamente el 1,6, 2 y 1,8% en peso de  $\text{ZnS}$ ;  
- el lote correspondiente al ejemplo 3 contiene el 2% en peso de  $\text{ZnS}$  y el 0,1% en peso de  $\text{CeO}_2$ .

# ES 2 339 406 T3

TABLA 1

Ejemplos	C	1	2	3	4
<b>Composición (% en peso)</b>					
SiO <sub>2</sub>	67,5	67,9	67,5	67,4	67,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,3	20,4	20,3	20,3	20,3
Li <sub>2</sub> O	3,5	3,6	3,5	3,5	3,5
MgO	-	0,7	-	-	-
ZnO	2,0	-	-	-	0,2
ZnS	-	1,6	2,0	2,0	1,8
SrO	1,0		1,0	1,0	1,0
TiO <sub>2</sub>	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
ZrO <sub>2</sub>	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
BaO	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4
Composición (% en peso) CeO <sub>2</sub>	-	-	-	0,1	-
<b>Propiedades tras la ceramización</b>					
• Color	amarillo	azul oscuro	azul muy oscuro	azul	azul
• Puntos de color (1)					
L*	95,6	43,5		76,2	62,9
a*	-0,7	0,6		-1,0	-0,1
b*	3,0	-25,2		-12,0	-15,9
• Expansión (25 - 700°C)	$-7 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$	$-2,5 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$	$-7 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$	$-6,6 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$	$-7 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$
(1) Los valores se facilitan en el espacio de color "CIE 1976 Lab", en el que L* representa la claridad y a*, b* son las coordenadas de color. Dichas coordenadas se obtuvieron utilizando el iluminador "C" convencional. Las muestras sometidas a prueba presentaban un espesor de 1 mm.					

- La vitrocerámica del ejemplo C presenta el color amarillo obtenido habitualmente para este tipo de vitrocerámica (material vitrocerámico LAS [Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>] que contiene TiO<sub>2</sub>). Se muestra su espectro de transmisión (de 340 a 2.000 nm) en la figura 1 adjunta.
- La vitrocerámica de la invención, según el ejemplo 1, presenta un color azul oscuro. Se muestra su espectro de transmisión (de 340 a 2.000 nm) en la figura 1 adjunta.

El contenido en azufre (total) (expresado en SO<sub>3</sub>) se consideró el contenido determinado mediante el procedimiento húmico tras la fusión del vidrio (procedimiento conocido *per se*) y se comparó con el contenido de la vitrocerámica del ejemplo C.

Para el vidrio del ejemplo 1, se determinó un contenido en azufre total (expresado en cuanto a SO<sub>3</sub>) del 0,06% en peso, con una razón S<sup>2-</sup>/S<sub>total</sub> de 0,88.

Para el vidrio y, por tanto, para la vitrocerámica del ejemplo C, no se detectó azufre utilizando el mismo procedimiento.

Evidentemente, se entiende que la utilización de ZnS en el significado de la invención deja cantidades traza de S en el material.

Utilizando el coeficiente de expansión térmica y el análisis de difracción de rayos X realizado tras la cristalización, se ha estimado la tasa de cristalización de la vitrocerámica del ejemplo 1 a aproximadamente el 80%. Este valor no es significativamente diferente de los que se obtendrían con vitrocerámica del mismo tipo preparados de la misma manera sin la utilización de ZnS en los materiales de partida. De manera convencional, los análisis de microestructura dan tamaños de unidad cristalina de 25-35 nm para una fase de cuarzo  $\beta$  de aproximadamente el 75% en peso, y una

## ES 2 339 406 T3

fracción amorfa complementaria del 18-22%. Se observan también frecuentemente otras fases cristalinas en cantidades minoritarias, en particular en la fase de nucleación que, como es conocido, consiste esencialmente en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

- La vitrocerámica del ejemplo 2 presenta un color azul diferente que la vitrocerámica del ejemplo 1. Dicho color azul es muy oscuro.
- La vitrocerámica del ejemplo 3 presenta un color azul más claro que la vitrocerámica del ejemplo 2, en tanto que se utiliza un oxidante ( $\text{CeO}_2$ ).
- 10 • La vitrocerámica del ejemplo 4 presenta un color azul más claro que el del ejemplo 2, en tanto que se utiliza menos  $\text{ZnS}$ . Se muestra su espectro de transmisión (de 340 a 2.000 nm) en la figura 1 adjunta.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un material vitrocerámico azul, transparente que comprende una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, que comprende:

- proporcionar un vidrio precursor de aluminosilicato de litio que comprende  $TiO_2$  como agente de nucleación y por lo menos un agente reductor de vidrio; y
- calentar el vidrio precursor en condiciones que garantizan la ceramización;

10 **caracterizado** porque el vidrio precursor comprende por lo menos un sulfuro de metal como agente reductor de vidrio.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque proporcionar un vidrio precursor de aluminosilicato de litio comprende:

- fundir una mezcla de lotes del vidrio precursor, que comprende un precursor de  $TiO_2$ , para formar el vidrio precursor;
- conformar el vidrio precursor para proporcionar la forma deseada, y

20 porque se incluye por lo menos un sulfuro de metal en la mezcla de lotes del vidrio precursor.

25

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque dicho por lo menos un sulfuro de metal se selecciona de entre  $MgS$ ,  $ZnS$  y sus mezclas.

30 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el vidrio precursor comprende por lo menos el 0,02% en peso de azufre expresado en cuanto a  $ZnS$ , o porque dicha mezcla de lotes comprende del 0,5 al 3% en peso, ventajosamente del 1 al 2% en peso, de  $ZnS$ , del peso total de la mezcla de lotes.

35 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque dicho vidrio o dicha mezcla de lotes comprende por lo menos un oxidante.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque dicho vidrio o dicha mezcla de lotes comprende:

- hasta el 0,6% en peso de  $SnO_2$ ; y/o
- hasta el 1% en peso de  $CeO_2$ ; y/o
- hasta 1% en peso de  $WO_3$ .

45

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque dicho vidrio o dicha mezcla de lotes está esencialmente libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio.

50 8. Material vitrocerámico de tipo  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  azul, transparente que comprende una solución sólida de cuarzo  $\beta$  como fase cristalina principal, que puede obtenerse mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que presenta una composición:

que comprende  $TiO_2$ , azufre, por lo menos un óxido de metal, ventajosamente  $MgO$  y/o  $ZnO$ ; y  
55 está esencialmente libre de haluros y fosfatos.

9. Material vitrocerámico según la reivindicación 8, que presenta una composición, expresada en cuanto a porcentajes en peso basados en óxidos, que comprende:

60	$SiO_2$	65-72
	$Al_2O_3$	18-23
	$Li_2O$	3-5
65	$K_2O + Na_2O$	0-2

## ES 2 339 406 T3

MgO	0-3
SrO	0-2
5 BaO	0-2
ZnO	0,5-4
10 ZrO <sub>2</sub>	1-3,3
TiO <sub>2</sub>	0,4-5; y
Azufre (en cuanto a SO <sub>3</sub> )	≥ 0,01.

- 15 10. Material vitrocerámico según la reivindicación 8 ó 9, cuya composición comprende además un oxidante.
11. Material vitrocerámico según la reivindicación 10, que comprende:
- 20 - hasta el 0,6% en peso de SnO<sub>2</sub>; y/o
- hasta el 1% en peso de CeO<sub>2</sub>; y/o
- hasta el 1% en peso de WO<sub>3</sub>.
- 25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 339 406 T3

