

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 695 049**

(51) Int. Cl.:

C03C 10/00 (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2007 PCT/EP2007/063001**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2008 WO08065166**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2007 E 07847517 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2086895**

(54) Título: **Material vitrocerámico de beta-cuarzo incoloro, transparente**

(30) Prioridad:

30.11.2006 FR 0655231

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

28.12.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**COMTE, MARIE y
WONDRACZEK, LOTHAR**

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 695 049 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

Material vitrocerámico de beta-cuarzo incoloro, transparente

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos en general, vidrios precursores de los mismos, artículos que comprenden un material vitrocerámico y un proceso para fabricar un material vitrocerámico. En particular, la 10 presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos que comprenden β-cuarzo como la fase cristalina predominante que son esencialmente transparentes e incoloros en el espectro visible, así como sus materiales de vidrio precursores, artículos que comprenden los mismos y procesos para la fabricación de los mismos.

Antecedentes

15 Los materiales vitrocerámicos transparentes con bajo coeficiente de dilatación térmica (CTE), que contienen una solución sólida de β-cuarzo como la principal fase cristalina, se han descrito en una serie de publicaciones, en particular en W. Hoeland y G. Beall, en "Glass-ceramic technology", A.m. Ceram. Soc., Westerville (2002), páginas 88-96. Dichos materiales vitrocerámicos se obtienen generalmente mediante tratamiento térmico de un vidrio precursor (más convencionalmente una mezcla de los constituyentes de dicho vidrio: una carga mineral, un 20 precursor de dicho vidrio), cuya composición es el tipo $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS). Dicho tratamiento térmico incluye una etapa de nucleación seguida de una etapa de crecimiento de cristales.

25 La fabricación de artículos hechos de cerámica de vidrio de β-cuarzo convencional incluye las tres etapas sucesivas principales: una primera etapa para fundir un lote, tal como una mezcla de materias primas crudas y/o vidrio desecado, suele realizarse entre 1550 °C y 1750 °C, seguido de la depuración del vidrio fundido obtenido; una segunda etapa de enfriamiento y formación del vidrio fundido obtenido en la forma deseada; y una tercera etapa de cristalización o ceramización del vidrio enfriado conformado mediante un tratamiento térmico adecuado (incluidas las fases de nucleación y el crecimiento de cristales mencionadas anteriormente).

30 Los materiales vitrocerámicos que comprenden una solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante, que tiene varios grados de transparencia y que son esencialmente incoloras, son conocidos. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 4.438.210; 5.173.453; 5.591.682; 6.677.046; la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos No. 2004/0198579; los documentos GB 2 159 154; EP 0 437 228; JP 2001-348250; DE 199 39 787 y WO 02 162 79; DE 101 10 225; y DE 199 07 038, todos se refieren a materiales 35 vitrocerámicos transparentes. La mayoría de dichos documentos de la técnica anterior revelaron el uso de As_2O_3 y/o Sb_2O_3 como agente de depuración. La técnica anterior también reveló el uso de SnO_2 como agente de depuración (véase, por ejemplo, el documento JP 11 228 181).

40 No obstante, los productos comerciales actuales de vitrocerámicas esencialmente transparentes esencialmente incoloras tienden a tener un tinte de color indeseable en el espectro visible. Sigue habiendo una necesidad de vitrocerámica incolora transparente que contiene una solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante.

Sumario

45 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material vitrocerámico esencialmente incoloro, transparente, que comprende una solución sólida de β-cuarzo como fase cristalina predominante, que tiene una composición, expresado en términos de porcentajes en peso sobre la base de óxidos, que consiste esencialmente en:

50

| | |
|---|---------------|
| SiO_2 | : > 65 - 71 |
| Al_2O_3 | : 19 - 23 |
| Li_2O | : 3- 4 |
| B_2O_3 | : 0- 1 |
| TiO_2 | : 0,3 - < 1,6 |
| SnO_2 | : 0,25 - 1,2 |
| $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$ | : <2 |
| CeO_2 | : 0- 0,4 |
| $\text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ | : 0- < 1 |
| $\text{CeO}_2 + \text{WO}_3 + \text{MoO}_3$ | : 0- < 1 |
| Nb_2O_5 | : 0- 0,6 |
| ZrO_2 | : > 2- 3,8 |

| | |
|---|-----------------|
| ZrO ₂ + TiO ₂ + SnO ₂ | : > 3,0 - < 4,8 |
| MgO | : 0 – 2 |
| ZnO | : 1 – 4 |
| SrO | : 0 – 2 |
| BaO | : 0 – 1,8 |
| P ₂ O ₅ | : 0- 3 |
| K ₂ O + Na ₂ O | : 0 – 2,1 |
| Gd ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +Ta ₂ O ₅ +Y ₂ O ₃ | : 0- 4 |
| Nd ₂ O ₃ +Er ₂ O ₃ | : 0- 0,08 |
| Fe ₂ O ₃ | : < 0,03; |

y libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio, con la excepción de trazas inevitables de los mismos.

- 5 En ciertas realizaciones del material vitrocerámico del primer aspecto de la presente invención, el material vitrocerámico tiene una composición, expresada en términos de porcentajes en peso sobre una base de óxido, que consiste esencialmente en:

| | |
|---|-----------------|
| SiO ₂ | : 67-70 |
| Al ₂ O ₃ | : 19,5 - < 22 |
| Li ₂ O | : 3,2-3,8 |
| B ₂ O ₃ | : 0 – 1 |
| TiO ₂ | : 0,3 – 1,2 |
| SnO ₂ | : 0,3 – 0,8 |
| TiO ₂ + SnO ₂ | : <1 |
| CeO ₂ | : 0- 0,2 |
| Nb ₂ O ₅ | : 0- 0,2 |
| ZrO ₂ | : 2,2 – 3,3 |
| ZrO ₂ + TiO ₂ + SnO ₂ | : > 3,0 - < 4,4 |
| MgO | : 0 – 1,5 |
| ZnO | : 1,3 – 2,4 |
| SrO | : 0 – 1,2 |
| BaO | : 0 – 1,5 |
| K ₂ O | : 0 – 1,3 |
| Gd ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +Ta ₂ O ₅ +Y ₂ O ₃ | : 0 – 2 |
| Nd ₂ O ₃ +Er ₂ O ₃ | : 0 – 0,06 |
| Fe ₂ O ₃ | : < 0,02. |

- 10 En ciertas realizaciones de los materiales vitrocerámicos del primer aspecto de la presente invención, que pueden o no ser realizaciones específicamente descritas anteriormente, la composición del material vitrocerámico está además libre de haluros, con la excepción de trazas inevitables de los mismos.

- 15 En ciertas realizaciones de los materiales vitrocerámicos del primer aspecto de la presente invención, que pueden o no ser realizaciones específicamente descritas anteriormente, La composición del material vitrocerámico está además libre de fosfatos. con la excepción de trazas inevitables de los mismos.

- 20 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un artículo hecho de un material vitrocerámico según el primer aspecto de la presente invención (que incluye, pero sin limitación, las realizaciones específicas del primer aspecto de la presente invención descrito anteriormente), tal como un plato de cocina, un utensilio de cocina, un plato de horno de microondas, una ventana de la chimenea, una puerta o ventana cortafuegos, una ventana de visualización para hornos de pirólisis o catálisis, un artículo de lente, un artículo de vajilla, un elemento arquitectónico o parte de una protección balística.

- 25 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un vidrio de aluminosilicato de litio, que es un vidrio precursor de un material vitrocerámico según el primer aspecto de la presente invención descrito anteriormente (incluidos, pero sin limitación, los de las realizaciones específicas del primer aspecto de la presente invención descrito anteriormente). La composición del material vítreo del tercer aspecto de la presente invención corresponde a la composición de un material vitrocerámico del primer aspecto de la presente invención.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar un material vitrocerámico del primer aspecto de la presente invención, que comprende el tratamiento térmico de un vidrio de aluminosilicato de litio, un precursor de dicho material vitrocerámico, o de una carga mineral, un precursor de dicho vidrio de aluminosilicato de litio, en condiciones que garanticen su ceramización, caracterizado por que dicho vidrio o dicha carga mineral tiene una composición que corresponde a la de un material vitrocerámico del primer aspecto de la presente invención.

En ciertas realizaciones del método del cuarto aspecto de la presente invención, el método comprende las siguientes etapas en secuencia: (i) fundir un vidrio de aluminosilicato de litio o una carga mineral, un precursor de tal vidrio, contenido en dicho vidrio o dicha carga una cantidad suficiente no excesiva de al menos un agente de depuración; seguido de la depuración del vidrio fundido obtenido; (ii) enfriar el vidrio fundido depurado obtenido y, simultáneamente, darle la forma deseada para el artículo previsto; (iii) ceramizar dicho vidrio formado; caracterizado por que dicho vidrio o dicha carga mineral tiene una composición que corresponde a la de un material vitrocerámico según el primer aspecto de la presente invención (incluyendo, pero sin limitación, las realizaciones específicas del primer aspecto de la presente invención descrito anteriormente).

En ciertas realizaciones del método del cuarto aspecto de la presente invención, el método se caracteriza por que la ceramización se implementa durante un tiempo de 150 minutos o menos a una temperatura inferior a 1000 °C, ventajosamente inferior a 950 °C.

Una o más realizaciones de los diversos aspectos de la presente invención tienen una o más de las siguientes ventajas: se puede realizar un material vitrocerámico altamente transparente esencialmente incoloro que comprende una solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante.

Se expondrán realizaciones adicionales de la invención, en parte, en la descripción detallada, y cualquiera de las reivindicaciones que siguen, y en parte se derivarán de la descripción detallada, o se pueden aprender mediante la práctica de la invención. Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la descripción detallada siguiente son ejemplos y explicaciones únicamente y no son restrictivas de la invención reivindicada.

30 Breve descripción de los dibujos

El dibujo adjunto, que se incorpora y forma parte de esta especificación, ilustra ciertas realizaciones de la presente invención y, junto con la descripción, sirve para explicar, sin limitación, los principios de la invención.

35 El dibujo adjunto (Figura 1) muestra las curvas de transmisión de (i) un material vitrocerámico según una realización de la presente invención (Ejemplo 4 a continuación); y (ii) un ejemplo de comparación (Keralite®, un material vitrocerámico que comprende TiO₂ descrito a continuación).

Descripción detallada

40 La siguiente descripción de la invención se proporciona como una enseñanza habilitadora de la invención en su mejor realización actualmente conocida. Con este fin, los expertos en la técnica relevante reconocerán y apreciarán que se pueden realizar muchos cambios en las diversas realizaciones de la invención descritas en el presente documento, sin dejar de obtener los resultados beneficiosos de la presente invención. También será evidente que 45 algunos de los beneficios deseados de la presente invención se pueden obtener seleccionando algunas de las características de la presente invención usando otras características. Por consiguiente, los expertos habituales en la técnica relevante reconocerán que son posibles muchas modificaciones y adaptaciones de la presente invención, e incluso pueden ser más deseables en ciertas circunstancias y son parte de la presente invención. Por lo tanto, la descripción siguiente se proporciona como ilustrativa de los principios de la presente invención y no como limitación 50 de la misma.

Salvo que se indique lo contrario, todos los números tales como los que expresan porcentajes en peso de ingredientes, las dimensiones y los valores de ciertas propiedades físicas, como el coeficiente de expansión térmica (CTE) utilizado en la especificación y las reivindicaciones, deben entenderse como modificados en todos los casos 55 por el término "aproximadamente". También debe entenderse que los valores numéricos precisos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones forman realizaciones de la invención. Se han realizado esfuerzos para garantizar la exactitud de los valores numéricos desvelados en los Ejemplos. Cualquier valor numérico medido, sin embargo, puede contener de forma inherente ciertos errores que resultan de la desviación estándar encontrada en su técnica de medición respectiva.

60 Tal como se usa en el presente documento, las formas en singular "un/a", "uno" y "el/la" incluyen referencias en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por lo tanto, por ejemplo, la referencia a un "material vitrocerámico" incluye realizaciones que tienen dos o más de tales materiales vitrocerámicos a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

65 Los intervalos se pueden expresar en el presente documento como de "aproximadamente" un valor concreto y/o de

"aproximadamente" otro valor concreto. Cuando se expresa tal intervalo, otra realización incluye desde un valor concreto y/o al otro valor concreto. De manera similar, cuando los valores se expresan como aproximaciones, por el uso del antecedente "aproximadamente" se entenderá que el valor particular forma otra realización. También debe entenderse que los criterios de valoración de cada uno de los intervalos son significativos tanto en relación con el otro criterio de valoración como de forma independiente con el otro criterio de valoración.

Tal como se usa en el presente documento, un "% en peso" o "porcentaje en peso" o "porcentaje en peso" de un componente, a menos que específicamente se establezca lo contrario, se basa en el peso total de la composición o artículo en el que se incluye el componente.

La presente invención se refiere al campo de los materiales de vitrocerámica de β -cuarzo esencialmente incoloros transparentes. El objeto de la invención es más particularmente: (i) nuevos materiales de vitrocerámica de β -cuarzo esencialmente incoloros transparentes cuya composición está desprovista de As_2O_3 y Sb_2O_3 , conteniendo dicha composición una combinación muy específica de tres agentes de nucleación: TiO_2 , ZrO_2 y SnO_2 ; siendo el contenido de TiO_2 bajo; (ii) artículos hechos de dichos nuevos materiales vitrocerámicos; (iii) vidrios de aluminosilicato de litio, los precursores de dichos novedosos materiales vitrocerámicos, que permiten la preparación de dichos nuevos materiales de vitrocerámica de β -cuarzo esencialmente incoloros transparentes, con tiempos de ceramización cortos, lo cual es altamente ventajoso desde un punto de vista económico; y (iv) métodos para preparar dichos nuevos materiales vitrocerámicos y dichos artículos hechos de dichos nuevos materiales vitrocerámicos.

Para obtener la microestructura deseada (que comprende una solución sólida de β -cuarzo y β -eucryptita (llamada simplemente " β -cuarzo" en el resto de esta descripción) en una matriz vítreo), con optimización de dicha microestructura (optimización con respecto al tamaño y distribución de los cristalitos para obtener materiales vitrocerámicos translúcidos, incluso transparentes, con bajo coeficiente de expansión térmica (CTE)), normalmente se usan agentes nucleantes eficientes. Generalmente se usan TiO_2 y/o ZrO_2 . El TiO_2 es, con mucho, el agente de nucleación más utilizado, dado que ZrO_2 , cuando se usa solo, debe usarse en cantidades cercanas al límite de solubilidad (lo que resulta en una mayor temperatura de fusión para el vidrio precursor, nucleación no homogénea, riesgos de desvitrificación durante el procesamiento y/o áreas residuales ricas en ZrO_2 en el material vitrocerámico). Además, el ZrO_2 es un agente de nucleación mucho menos eficiente que el TiO_2 . Requiere mucho más tiempo ceramización.

Para obtener materiales vitrocerámicos "esencialmente incoloros" transparentes, la presencia de colorantes dentro de dichos materiales vitrocerámicos, es decir, la presencia de iones o pares de iones que en la exposición a la luz visible pueden sufrir transiciones electrónicas, debe evitarse. Sin embargo, cabe destacar que bajo "esencialmente incoloro" debe entenderse tanto "intrínsecamente esencialmente incoloro" (debido a la ausencia de iones o de pares de iones como los mencionados anteriormente) como "esencialmente incoloro debido a la coloración compensadora" mediante el desarrollo de un color complementario dentro del material (véase, por ejemplo, la enseñanza de la patente US 4 093 468). Estas nociones son familiares para los expertos en la técnica.

Aunque parece que la presencia en una vitrocerámica de compuestos que imparten coloración podría evitarse evitando o minimizando la introducción de dichos compuestos o sus precursores en las materias primas, la situación se vuelve más compleja cuando ciertos componentes necesarios pueden interaccionar con una especie que imparte color en el material vitrocerámico. Por ejemplo, se sabe que la presencia de Fe_2O_3 solo (sin TiO_2) hasta contenidos del orden de 300 ppm en una vitrocerámica no es generalmente una preocupación en lo que respecta a la coloración. Sin embargo, la presencia conjunta de Fe_2O_3 y TiO_2 genera un tinte amarillento característico. Un número de productos comerciales que, de otro modo, son conocidos por su alta transparencia conservan este tinte amarillento, en particular, los vendidos por el solicitante con el nombre comercial KERALITE® (descrito en la solicitud de patente europea EP 0 437 228), los vendidos por Schott AG con el nombre comercial ROBAX® y los vendidos por Nippon Electric Glass con el nombre comercial NEOCERAM® N -0, debido a la presencia conjunta en sus composiciones de TiO_2 y Fe_2O_3 . El tratamiento de las materias primas utilizadas para reducir el contenido de Fe_2O_3 a menos de 150 ppm en particular es una operación costosa (una opción mencionada en la solicitud de patente japonesa JP 2001-348250) y anteriormente se ha visto que el TiO_2 es el agente de nucleación con mejor desempeño, que permite que la ceramización se produzca en escalas de tiempo razonables. Para resolver el problema técnico mencionado anteriormente: obtener materiales de vitrocerámica de β -cuarzo transparentes sin coloración amarillenta, parece que un enfoque posible se está gestionando sin TiO_2 , o al menos minimizando su contenido, al preparar estos materiales vitrocerámicos.

También se debe tener en cuenta que después de la primera etapa de fusión en el método para preparar un artículo hecho de material vitrocerámico de β -cuarzo como se especifica anteriormente, es conveniente eliminar las inclusiones gaseosas lo más eficientemente posible de la masa de vidrio fundido. Con este fin, se utiliza al menos un agente de depuración. Hasta la fecha, como agente de nucleación, se han usado principalmente As_2O_3 y/o Sb_2O_3 (véase anteriormente). El uso de CeO_2 , SnO_2 y otros compuestos como los haluros también se ha descrito. Dado que As_2O_3 , los haluros y Sb_2O_3 se excluyen ventajosamente debido a su toxicidad, dichos haluros y Sb_2O_3 también son altamente volátiles, los expertos en la materia recomiendan principalmente el uso de SnO_2 . Por otro lado, se sabe que CeO_2 genera una fuerte coloración amarilla en presencia de TiO_2 , y los inventores han evidenciado el mismo problema posteriormente a la interacción de SnO_2 (y Nb_2O_5) con TiO_2 .

Por consiguiente, a los inventores les pareció que en la composición de material vitrocerámico esencialmente incoloro transparente, la presencia de TiO_2 debe minimizarse, o incluso evitarse, ventajosamente, no solo debido a la interacción de TiO_2 con Fe_2O_3 sino también debido a la interacción de TiO_2 con agentes de depuración no tóxicos como SnO_2 , CeO_2 y Nb_2O_5 .

5 Los materiales vitrocerámicos, cuya composición no contiene TiO_2 , se han descrito (patentes de Estados Unidos N.º 3.252.811; 3.977.886; y 5.017.519). Sin embargo, los expertos en la materia saben que la ausencia de TiO_2 da como resultado un largo tiempo de cerámica, por lo tanto mayores costes de producción y la presencia de una mayor cantidad de ZrO_2 , que tiene las desventajas mencionadas anteriormente.

10 El problema técnico abordado por dichos inventores fue, por lo tanto, obtener una materiales de vitrocerámica de β -cuarzo esencialmente incoloros transparentes y artículos de material de cerámica de vidrio (con un bajo coeficiente de expansión térmica (CTE)), de vidrios precursores con bajo contenido de TiO_2 y libre de agentes de depuración indeseables (As_2O_3 y Sb_2O_3); y sin problemas de desvitrificación durante la fusión y/o formación y con tiempos de 15 ceramización razonables (inesperadamente, esto fue posible en 150 minutos o incluso menos).

Con referencia a dicho problema técnico, los inventores identificaron una familia estrecha de materiales vitrocerámicos de particular interés, cuya composición contiene de forma concomitante TiO_2 , ZrO_2 y SnO_2 (y opcionalmente CeO_2 y/o WO_3 y/o MoO_3 y/o Nb_2O_5).

20 Según su primer aspecto, la presente invención se refiere por lo tanto a un material vitrocerámico esencialmente incoloro transparente que contiene una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina principal, que tiene una composición, expresada en términos de porcentajes en peso sobre una base de óxido, que consiste esencialmente en:

25

| | |
|----------------------------------|---|
| SiO_2 | : > 65 - 71 |
| Al_2O_3 | : 19 - 23 |
| Li_2O | : 3 - 4 |
| B_2O_3 | : 0 - 1 |
| TiO_2 | : 0,3 - < 1,6 |
| SnO_2 | : 0,25 - 1,2 |
| $TiO_2 + SnO_2$ | : < 2, de forma ventajosa < 1,8 |
| CeO_2 | : 0-0,4 |
| $WO_3 + MoO_3$ | : 0- < 1 |
| $CeO_2 + WO_3 + MoO_3$ | : 0- < 1 |
| Nb_2O_5 | : 0- 0,6 |
| ZrO_2 | : 2 - 3,8, de forma ventajosa 2,2 - 3,8 |
| $ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2$ | : > 3,0 - < 4,8 |
| MgO | : 0 - 2 |
| ZnO | : 1 - 4 |
| SrO | : 0-2 |
| BaO | : 0 - 1,8 |
| P_2O_5 | : 0- 3 |
| $K_2O + Na_2O$ | : 0 - 2,1, de forma ventajosa 0 - 1,5 |
| $Gd_2O_3+La_2O_3+Ta_2O_5+Y_2O_3$ | : 0 - 4 |
| $Nd_2O_3+Er_2O_3$ | : 0 - 0,08 |
| Fe_2O_3 | : < 0,03; |

y, con la excepción de trazas inevitables, libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio.

30 Los términos "transparente" y "esencialmente incoloro" son familiares para los expertos en la materia. Se cuantifican a continuación (los valores indicados permanecen, sin embargo, magnitudes y no deben ser interpretadas estrictamente): las muestras de los materiales vitrocerámicos según la invención, 3 mm de espesor, en general, tienen los siguientes valores que se indican a continuación para la L^* (luminosidad), Los parámetros a^* y b^* (coordenadas de color) en el espacio de color establecido por "CIE 1976 Lab" (Comisión Internacional de Iluminación, 1976), medidos utilizando el iluminador C estándar:

$$L^* > 90$$

$$-2 < a^* < 2$$

$$-2 < b^* < 12.$$

Los expertos en la técnica generalmente reconocen que se requiere un valor "L*" de más de 90 para una alta transparencia, y se requiere un valor "a*" de menos de 2 para un ligero tinte amarillento. Se observa que un valor "b*" de más de 12 generalmente se asocia con una apariencia opalescente.

- 5 Para cuantificar la transparencia, los siguientes se midieron en muestras del mismo tipo (3 mm de espesor): las longitudes de onda más bajas en las que la transmisión T supera respectivamente el 60 y el 10 %, calculando la diferencia para evaluar la opalescencia. Los resultados fueron en general:

$$T_{10} \leq 360 \text{ nm}$$

10 $T_{60} \leq 435 \text{ nm},$

y

$$T_{60} - T_{10} < 75 \text{ nm}.$$

- 15 Asimismo, el coeficiente de expansión térmica (CTE) de los materiales vitrocerámicos según la invención (medido de 25 °C a 700 °C) generalmente se encuentra entre $-10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ a $+15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

- 20 Se indicó que la solución de β-cuarzo sólido está presente como fase cristalina principal. Dentro de los materiales vitrocerámicos de la invención, la fase vítreo residual generalmente representa menos del 35 % en peso, y la solución sólida de β-cuarzo representa al menos el 65 % en peso, generalmente de 70 a 85 % en peso, de la fracción cristalizada. Con referencia a la fase cristalina de los materiales vitrocerámicos según la invención, Se puede especificar de la siguiente manera, pero de ninguna manera se limita a esto. En general, dicha fase cristalina consiste principalmente en al menos 80 % en peso de solución sólida de β-cuarzo o β-eucryptita. Dicha fase cristalina

- 25 también contiene generalmente cantidades menores de fases cristalinas secundarias, como las fases de la sirlankita, ZrO_2 cúbico, rutilo, posiblemente en una solución sólida con SnO_2 . Dicha fase cristalina también puede contener fases cristalinas terciarias tales como una solución sólida de β-espodumeno (menos del 3 % en peso) u otros (menos del 5 % en peso).

- 30 El tamaño del cristalito es generalmente inferior a 70 nm, preferentemente 60 nm o menos.

- Se indicó que la composición "consiste esencialmente en" la lista dada de compuestos (óxidos). Esto significa que en los materiales vitrocerámicos según la invención, la suma de los compuestos enumerados (óxidos) representa al menos el 95 %, generalmente al menos 98 % en peso. No se puede excluir completamente que en dichos materiales vitrocerámicos se puedan encontrar otros compuestos en bajas cantidades.

- 35 Con referencia a la composición en peso de los materiales vitrocerámicos según la invención, se puede especificar de la siguiente manera, aunque de ninguna manera se limita a ello.

- (1) Los materiales vitrocerámicos que se consideran son de tipo LAS. Contienen Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 como constituyentes esenciales de la solución sólida de β-cuarzo, lo que les confiere su transparencia y bajo coeficiente de expansión térmica (CTE). Los intervalos indicados para dichos constituyentes esenciales son estrechos. Por lo tanto se determinó que: (i) el contenido de SiO_2 es más del 65 % y no más del 71 % para obtener resultados de interés en términos de las características del producto final (alta transparencia y bajo coeficiente de expansión térmica (CTE)) y en términos del método para obtener dicho producto final (procedimiento de fusión y tiempo de ceramización). El contenido de SiO_2 se encuentra ventajosamente de 67 a 70 %; (ii) el contenido de Al_2O_3 está limitado de 19 a 23 %, ventajosamente de 19,5 y menos de 22 %. Si dicho contenido de Al_2O_3 no es lo suficientemente alto (<19 %), la transparencia del producto final disminuye y la ceramización se vuelve demasiado lenta. Si dicho contenido de Al_2O_3 no es lo suficientemente alto (>23 %), la fusión y la ceramización son difíciles de implementar y se puede observar que ocurren fenómenos de desvitrificación cuando se forma dicho vidrio; (iii) el contenido de Li_2O se limita de 3 a 4 %, Ventajosamente del 3,2 al 3,8 %. Generalmente se necesita un mínimo de 3,2 % de Li_2O para obtener un material vitrocerámico transparente con un bajo coeficiente de expansión térmica (CTE) y para minimizar el tiempo de cerámica. Si el contenido de Li_2O es demasiado alto, pueden observarse fenómenos de desvitrificación.
- (2) Los materiales vitrocerámicos según la invención pueden contener boratos. En particular, el B_2O_3 se puede usar beneficiosa para disolver ZrO_2 y para reducir la viscosidad en la fusión. Sin embargo, se sabe que B_2O_3 facilita

la separación de fases y puede ser responsable de la opalescencia, por la presencia de grandes cristales y β -espodumeno. Por lo tanto, los materiales vitrocerámicos según la invención no contienen más de 1 % en peso de B_2O_3 .

- 5 (3) Como agentes de nucleación, los materiales vitrocerámicos según la invención contienen: TiO_2 (en cantidades limitadas), ZrO_2 y SnO_2 . La cantidad de estos tres componentes son típicamente:

| | |
|-------------------------|---|
| TiO_2 | : 0,3 - < 1,6 |
| SnO_2 | : 0,25 - 1,2 |
| $TiO_2 + SnO_2$ | : < 2, de forma ventajosa < 1,8 |
| ZrO_2 | : 2 - 3,8, de forma ventajosa 2,2 - 3,8 |
| $ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2$ | : > 3,0 - < 4,8, |

- 10 Estas cantidades de estos componentes permiten la ceramización ($TiO_2 + SnO_2 + ZrO_2 > 3\%$, SnO_2 actuando también como agente de depuración); y, lo mas inesperado, dentro de cortos períodos de tiempo (150 min, o menos: véase más adelante). También permite minimizar o incluso evitar el inicio del tinte amarillento (con los contenidos de Fe indicados) debido a la baja cantidad de TiO_2 (<1,6 %), SnO_2 ($\leq 1,2\%$), $TiO_2 + SnO_2$ (< 2 %, ventajosamente <1,8 %). Además, el proceso de fusión está completamente controlado y se minimiza el inicio de los fenómenos de desvitrificación ($ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2 < 4,8\%$).

- 15 En determinadas realizaciones, se desea que:

| | |
|-------------------------|--------------|
| TiO_2 | : 0,3 - 1,2 |
| SnO_2 | : 0,3 - 0,8 |
| $TiO_2 + SnO_2$ | : <1 |
| ZrO_2 | : 2,2 - 3,3 |
| $ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2$ | : 3,0 - 4,4. |

En general, Los valores en la composición de los materiales vitrocerámicos según la invención son los más ventajosos: TiO_2 0,6 %-0,8 % p y/o 3,5 % < $ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2 < 4,4\%$.

- 20 (4) SnO_2 , además de su función como agente de nucleación, también asegura la función de agente de depuración. Se recuerda que la composición de los materiales vitrocerámicos según la invención está libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio. Se vio anteriormente que el contenido de SnO_2 es de al menos un 0,25 % (con referencia, por lo tanto, a su eficiencia como agente de nucleación y agente de depuración) y no es más del 1,2 %, con: $TiO_2 + SnO_2 < 2$, ventajosamente <1,8%, y 3,0 % < $ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2 < 4,8\%$ (con referencia a los problemas de coloración, nucleación, Implementación del proceso de fusión y desvitrificación). Las condiciones de uso ventajosas y muy ventajosas de SnO_2 ya se han indicado anteriormente.
- 25 (5) CeO_2 , WO_3 , MoO_3 y Nb_2O_5 se pueden usar, tanto solos como combinados, como agente de depuración. La suma de óxidos de tungsteno y/o molibdeno., expresada como $WO_3 + MoO_3$, está limitada a menos del 1 % en peso por los siguientes motivos: mientras que los dos constituyentes en cantidad limitada pueden usarse para ayudar a la depuración de la masa fundida, si su cantidad total excede el 1 % en peso, se puede formar una gran cantidad de burbujas pequeñas en el vidrio fundido a temperaturas entre 1550 °C y 1750 °C, y esas burbujas son muy difíciles de eliminar. Por lo tanto, utilizado en cantidades demasiado grandes, el efecto de WO_3 y MoO_3 puede ser negativo. Adicionalmente, ambos constituyentes y, particularmente, MoO_3 , si se utiliza en cantidades demasiado grandes, puede generar diferentes tipos de coloraciones en la vitrocerámica final. El uso de $CeO_2 + WO_3 + MoO_3$ se limita a menos del 1 %. Más allá de este valor, se observa la aparición de un tinte amarillento. Ventajosamente, WO_3 y MoO_3 no están presentes y el contenido de CeO_2 y Nb_2O_5 están cada uno limitados a 0,2 %.
- 30 (6) ZnO y los óxidos alcalinotérreos del grupo MgO , SrO y BaO se utilizan para mejorar las propiedades de fusión, estabilizar la fase vítreo e influir en la microestructura del material vitrocerámico. Se sabe que SrO y BaO generalmente permanecen en la fase vítreo, mientras que el Mg se incorpora bastante en la solución sólida. ZnO también permite reducir el coeficiente de expansión térmica (CTE), mientras que MgO , BaO y SrO aumentan este coeficiente. Los elementos más pesados, como Ba y Sr, tienen un impacto en el índice de refracción de la fase vítreo y también en la turbidez. Se indicó que los materiales vitrocerámicos según la invención contienen de 0 a 2 % de MgO , de 1 % a 4 % de ZnO , de 0 a 2 % de SrO y de 0 a 1,8 % de BaO . Su contenido de MgO se encuentra ventajosamente entre 0 y 1,5%; su contenido de ZnO de 1,3 % a 2,4 %; su contenido de SrO de 0 a 1,2 %; y su contenido en BaO de 0 a 1,5 %.
- 35 (7) Los materiales vitrocerámicos según la invención también pueden contener de 0 a 3 % de P_2O_5 . Ventajosamente no contienen fosfatos: de este modo, se puede optimizar la homogeneidad y la transparencia.
- 40 (8) Los materiales vitrocerámicos según la invención también pueden contener de 0 a 2,1 %, ventajosamente de 0 a 1,5 %, óxidos alcalinos distintos del Li_2O , por ejemplo, Na_2O y K_2O . Preferentemente, Na_2O no está presente. Preferentemente, K_2O está presente solo (en un contenido de 0 a 1,3 %). Después de la ceramización, los iones alcalinos permanecen en la fase vítreo. Aumentan la expansión térmica y, por lo tanto, pueden utilizarse para
- 45
- 50

compensar los valores de coeficiente de expansión térmica (CTE) demasiado negativos. También se pueden usar para bajar la temperatura de fusión y para aumentar la disolución de ZrO₂, es decir, para simplificar la implementación del método. Si se usan en una cantidad demasiado grande, la expansión térmica será demasiado fuerte y la nucleación puede ser difícil de controlar.

5 (9) Los materiales vitrocerámicos según la invención también pueden contener hasta un 4 % de óxidos, tales como Gd₂O₃, La₂O₃, Ta₂O₅ y Y₂O₃ (no siendo esta lista verdaderamente exhaustiva). Dichos óxidos pueden permitir una mayor transparencia y apariencia óptica de la vitrocerámica, aumentando el índice de refracción de la fase vítreo residual, sin colorear dicha vitrocerámica. Si se usan en una cantidad demasiado grande, aumenta la expansión térmica, el índice de refracción puede llegar a ser demasiado alto y el punto de fusión difícil de realizar. Ventajosamente, los materiales vitrocerámicos según la invención no contienen más del 2 % en peso de tales óxidos.

10 (10) No se excluye la presencia de colorante(s) complementario(s) de amarillo en los materiales vitrocerámicos según la invención. Esto tiene como objetivo mejorar el objeto deseado: la eliminación de cualquier matiz amarillento (por compensación). En particular, se pueden usar Nd₂O₃ y/o Er₂O₃. Nd₂O₃ y Er₂O₃ deben usarse en cantidades limitadas, de 0 a 0,08 %, ventajosamente de 0 a 0,06 %, más ventajosamente de 0 a 0,04 %. Por ejemplo, si se usa demasiado Nd₂O₃, se observa un tinte azulado; si se usa demasiado Er₂O₃, se observa un tinte rosa.

15 (11) Finalmente, se especificó que el contenido de Fe₂O₃ en los materiales vitrocerámicos según la invención era inferior a 300 ppm. Obviamente, el Fe₂O₃ no se agrega voluntariamente como un ingrediente de vidrio constitutivo. Si está presente, esto se debe a que es una impureza común en las materias primas utilizadas. Dentro del contexto de la invención, es probable que Fe₂O₃ interfiera con una cantidad limitada de TiO₂. En general, obviamente se prefiere minimizar la presencia de hierro pero si, con este fin, las materias primas utilizadas deben purificarse, a menudo resultaría ser demasiado costoso. También en algunos casos, la presencia de Fe₂O₃ puede resultar interesante con respecto a la fusión y el depuración. En general, los materiales vitrocerámicos según la invención contienen de 100 a 250 ppm de Fe₂O₃. Ventajosamente, los materiales vitrocerámicos según la invención contienen menos de 200 ppm de Fe₂O₃.

20 Los materiales vitrocerámicos según la invención, cuya composición se acaba de describir anteriormente, también están característicamente libres de óxido de arsénico y óxido de antimonio, con la excepción de trazas inevitables de los mismos: de esta manera se evita el uso de estos productos indeseables.

25 Por lo tanto, ninguno de estos compuestos se añade voluntariamente como materia prima cuando se preparan los materiales vitrocerámicos según la invención.

30 35 Muy inesperadamente, fue posible prescindir de la acción de dichos compuestos y limitar el contenido de TiO₂ para preparar materiales vitrocerámicos que cumplen con las especificaciones establecidas en la introducción (más particularmente: materiales cerámicos vítreos de β-cuarzo esencialmente incoloros cuyo tratamiento de ceramización puede durar menos de 150 minutos).

40 45 Los intervalos ventajosos indicados anteriormente deben considerarse de forma independiente entre sí, y también en combinación entre sí.

Los materiales vitrocerámicos según la invención tienen ventajosamente la siguiente composición en peso [es decir, su composición expresada en porcentaje de peso de óxido consiste esencialmente (en el significado especificado anteriormente)] de:

| | |
|--|----------------|
| SiO ₂ | : 67-70 |
| Al ₂ O ₃ | : 19,5 - < 22 |
| Li ₂ O | : 3,2 – 3,8 |
| B ₂ O ₃ | : 0 – 1 |
| TiO ₂ | : 0,3 – 1,2 |
| SnO ₂ | : 0,3 – 0,8 |
| TiO ₂ + SnO ₂ | : <1 |
| CeO ₂ | : 0- 0,2 |
| Nb ₂ O ₅ | : 0- 0,2 |
| ZrO ₂ | : 2,2 – 3,3 |
| ZrO ₂ + TiO ₂ + SnO ₂ | : >3,0 - < 4,4 |
| MgO | : 0 – 1,5 |
| ZnO | : 1,3 – 2,4 |
| SrO | : 0 – 1,2 |
| BaO | : 0 – 1,5 |

| | |
|----------------------------------|------------|
| K_2O | : 0 – 1,3 |
| $Gd_2O_3+La_2O_3+Ta_2O_5+Y_2O_3$ | : 0 – 2 |
| $Nd_2O_3+Er_2O_3$ | : 0 – 0,06 |
| Fe_2O_3 | : < 0,02. |

Ventajosamente, la composición de los materiales vitrocerámicos según la invención también está libre de haluros, con la excepción de rastros inevitables. Se ha mencionado anteriormente el problema relacionado con el uso de haluros (corrosión, contaminación). Ventajosamente por lo tanto, no se añade voluntariamente haluro como materia prima cuando se preparan los materiales vitrocerámicos según la invención.

5 Ventajosamente, la composición de los materiales vitrocerámicos según la invención está libre de fosfatos, con la excepción de trazas inevitables (véase anteriormente). La presencia de fosfatos facilita especialmente la opalescencia. Por lo tanto, ventajosamente, no se añade voluntariamente fosfato como materia prima cuando se preparan los materiales vitrocerámicos según la invención.

10 Más ventajosamente, la composición de los materiales vitrocerámicos según la invención también está libre de haluros y fosfatos, con la excepción de trazas inevitables de los mismos.

15 Según su segundo objeto, la presente invención se refiere a artículos hechos de materiales vitrocerámicos tales como los descritos anteriormente. Dichos artículos pueden consistir, por ejemplo, en placas de cocina, utensilios de cocina, placas para hornos de microondas, ventanas de chimenea, puertas cortafuegos o ventanas cortafuegos, ventanillas de observación para hornos de pirólisis o catálisis, artículos de lentes, artículos de vajilla, elementos arquitectónicos o partes de protecciones balísticas.

20 Según su tercer objeto, la presente divulgación se refiere a vidrios de aluminiosilicato de litio, los precursores de los materiales vitrocerámicos según la invención, tal como se describe anteriormente. Los vidrios de aluminiosilicato de litio con las composiciones indicadas anteriormente para los materiales vitrocerámicos de acuerdo con la invención son efectivamente nuevos.

25 Según su cuarto objeto, la presente invención se refiere a un método para preparar un material vitrocerámico según la invención tal como se ha descrito anteriormente. Convencionalmente, dicho método comprende el tratamiento térmico de un vidrio de aluminiosilicato de litio, un precursor de dicho material vitrocerámico, o de una carga mineral, un precursor de dicho vidrio de aluminiosilicato de litio, en condiciones que garanticen su ceramización. Dicho tratamiento de ceramización es conocido *per se*.

30 De forma característica, según la invención, el método se lleva a cabo con un vidrio o una carga mineral que tiene una composición en peso correspondiente a la de un material vitrocerámico según la invención, tal como se ha especificado anteriormente.

35 Según su quinto objeto, la presente invención se refiere a un método para fabricar un artículo hecho de un material vitrocerámico según la invención. Convencionalmente, dicho método comprende las siguientes tres etapas sucesivas: (a) fundir un vidrio de aluminiosilicato de litio o una carga mineral, un precursor de tal vidrio, contenido en dicho vidrio o dicha carga una cantidad no excesiva de al menos un agente de depuración; seguido de la depuración del vidrio fundido obtenido; (b) enfriar la el vidrio fundido depurado y, simultáneamente, darle la forma deseada para el artículo deseado; y (c) ceramizar dicho vidrio formado.

40 De forma característica, según la invención, dicho vidrio o dicha carga mineral bajo consideración está presente en una composición de peso que corresponde a la de un material vitrocerámico según la invención, tal como se ha especificado anteriormente.

45 La conformación (darle forma) mencionada anteriormente consiste ventajosamente en rodar entre rodillos para obtener láminas.

50 El vidrio en consideración puede ceramizarse en 150 min o menos.

55 La ceramización de dicho vidrio formado se realiza ventajosamente durante un período de 150 minutos o menos a una temperatura inferior a 1000 °C, ventajosamente menos de 950 °C. De manera bastante inesperada, fue posible obtener el material vitrocerámico según la invención con tiempos de ceramización tan cortos.

55 El tiempo de ceramización mencionado anteriormente corresponde al tiempo transcurrido desde la temperatura de 650 °C hasta la temperatura máxima de ceramización (menos de 1000 °C), ventajosamente de 650 °C a menos de 950 °C; dicho tiempo de ceramización corresponde a las fases de nucleación y crecimiento del cristal.

60 Dicho tiempo de ceramización no incluye el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de 650 °C o el tiempo de enfriamiento de la temperatura máxima.

Se indicó anteriormente que dicho tiempo de ceramización puede ser de 150 minutos o menos. Incluso puede ser de 120 minutos o menos, incluso 90 min o menos. De manera más inesperada, se demostró que era posible obtener el material vitrocerámico según la invención dentro de estos cortos tiempos de ceramización.

5 Como variaciones de realizaciones ventajosas del método de acuerdo con la invención, la temperatura de 650 °C se alcanza en menos de una hora (a partir de la temperatura del producto formado), más ventajosamente en menos de 30 minutos; y/o el material vitrocerámico obtenido se enfriá al menos a 40 °C desde su temperatura máxima de ceramización en menos de 10 min.

10 Dicha invención se ilustra a continuación con los siguientes ejemplos y el dibujo adjunto.

Ejemplos

Para producir lotes de 1 kg de vidrio precursor, las materias primas en las proporciones (expresadas en óxidos) que figuran en la primera parte de la Tabla 1 a continuación se mezclaron cuidadosamente.

15 Las mezclas se colocaron en crisoles de platino para su fusión. Los crisoles llenos se colocaron en un horno precalentado a 1400 °C. Se sometieron al siguiente ciclo de fusión (i) aumento de la temperatura hasta 1650 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min; y (ii) mantener esta temperatura de 1650 °C durante 12 horas.

20 Los crisoles se retiraron del horno y el vidrio fundido se vertió en una placa de acero precalentada. Se laminó hasta un espesor de 4 mm. Se obtuvieron placas de vidrio de aproximadamente 20 cm x 30 cm. Se hibridaron a 650 °C durante 1 h y luego se enfriaron suavemente.

25 Las placas de vidrio obtenidas fueron generalmente muy transparentes.

25 Se sometieron a un tratamiento de cerámica (cristalización = nucleación + crecimiento de cristales) como se especifica a continuación. Dichas placas de vidrio se calentaron a 650 °C a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min. Luego se calentaron a 820 °C en 40 min y se mantuvieron a la temperatura de 820 °C durante 10 min. Finalmente, se calentaron desde dicha temperatura de 820 °C a 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvieron a esta temperatura de 900 °C durante 15 min.

30 Los materiales vitrocerámicos obtenidos tenían las propiedades indicadas en la segunda parte de dicha Tabla 1.

35 Las transmisiones indicadas T se midieron en muestras de material vitrocerámico de 3 mm de espesor. Los valores T_{10} y T_{60} (expresados en nm) corresponden a las longitudes de onda más bajas en las que la transmisión T, respectivamente, supera el 10 y el 60 %; su diferencia es indicativa de opalescencia.

40 Los puntos de color indicados como L^* , a^* y b^* son los mencionados en la introducción (coordenadas de luminosidad y color en el espacio "CIE/1976 Lab", medido utilizando iluminador estándar C). Se evaluaron en muestras de 3 mm de espesor.

45 El coeficiente de expansión térmica (CTE) se midió mediante dilatometría horizontal (25 °C-700 °C).

45 El tamaño de los cristales (generado en la cerámica) se determinó utilizando una técnica de difracción de rayos X convencional en muestras de material vitrocerámico pulido ($\phi = 32$ mm; espesor = 3 mm). Dicho tamaño se calculó a partir de difractogramas (rayos X) utilizando el análisis Rietveld conocido por los expertos en la técnica. Los valores indicados se redondean hacia arriba o hacia abajo hasta la décima más cercana (por ejemplo, 34 corresponde a 30 y 57 a 60).

50 Teniendo en cuenta la información contenida en dicha Tabla 1, se confirma la ventaja de la presente invención.

55 Los ejemplos C1 a C5 son ejemplos comparativos.

55 El material vitrocerámico del ejemplo C1 es ligeramente opalescente (el valor $T_{60}-T_{10}$ es muy alto). Su contenido de TiO_2 es demasiado bajo. Su luminosidad L^* es por lo tanto demasiado débil. Su tamaño de cristal no está optimizado.

60 El material vitrocerámico del ejemplo C2 es ligeramente opalescente (el valor $T_{60}-T_{10}$ es muy alto). Su contenido de SnO_2 es demasiado bajo. Su tamaño de cristal no está optimizado.

60 El "material vitrocerámico" en el ejemplo C3 no se ha ceramizado, ya que el contenido de ZrO_2 es demasiado bajo, y ya que, más generalmente, el agente de nucleación es demasiado bajo ($TiO_2 + ZrO_2 + SO_2$: 2,9 % p).

65 El material vitrocerámico del ejemplo C4 es ligeramente amarillo (lo que se confirma con la coordenada de color "a" ** y los valores T_{10}), en particular debido a los contenidos acumulados de TiO_2 (1,6 %) y SnO_2 (0,4 %): $TiO_2 + SnO_2$: 2 %.

El material vitrocerámico en el ejemplo C5 es ligeramente opaco. Su contenido de B_2O_3 es demasiado alto . En consecuencia se han desarrollado grandes cristales. Su presencia "dañina" se manifiesta como leve opalescencia.

5 Los ejemplos 1 a 9 ilustran la invención.

El material vitrocerámico del ejemplo 1 contiene una cantidad relativamente alta de SnO_2 (0,8 %). Por lo tanto, se observaron una T_{60} demasiado alta, una diferencia de $T_{60}-T_{10}$ y valores de color "a*" coordinados. Sin embargo, el resultado es aceptable.

10 Los materiales vitrocerámicos en los ejemplos 2 y 4 son particularmente preferidos. Muestran valores de T_{10} muy bajos, valores de $T_{60}-T_{10}$ bajos, bajos coeficientes de expansión térmica (CTE) y un tamaño de cristal de particular interés. Estos buenos resultados se obtienen con un corto tiempo de ceramización. Este corto tiempo de ceramización es el mismo (73 min) para todos los ejemplos (véase anteriormente).

15 Los materiales vitrocerámicos del ejemplo 3 tienen un bajo contenido de TiO_2 . Inesperadamente, con un contenido de TiO_2 tan bajo, la ceramización podría llevarse a cabo e incluso podría llevarse a cabo dentro del período de tiempo indicado. Sin embargo, con dichos valores de $T_{60}-T_{10}$ y b* coordinados, hay que señalar una cierta tendencia a la opalescencia. El resultado, sin embargo, sigue siendo muy aceptable.

20 El ejemplo 5 ilustra una variante de un material vitrocerámico según la invención cuya composición carece de MgO . Los resultados en cuanto a color y transmisión son excelentes. Respecto a dicha transmisión, dichos excelentes resultados pueden explicarse por el tamaño del cristal (muy pequeño). Sin embargo, la ausencia de MgO tiene un impacto desfavorable en el coeficiente de expansión térmica (CTE). El resultado general sigue siendo muy aceptable.

25 El ejemplo 6 ilustra otra variante de un material vitrocerámico según la invención, cuya composición carece de MgO . Debido a la presencia de Ta_2O_5 , el coeficiente de expansión térmica (CTE) es más alto. De manera similar, el valor de la coordenada de color b * está cerca del límite "tolerable" (12).

30 El material vitrocerámico del ejemplo 7 contiene una pequeña cantidad de B_2O_3 . Dicha pequeña cantidad no es perjudicial para la transparencia. Este ejemplo 7 debe considerarse en paralelo con el ejemplo comparativo C5. Con dicha pequeña cantidad de B_2O_5 , el tamaño del cristal está en el rango preferido anunciado. El material vitrocerámico es altamente transparente, incoloro y tiene un coeficiente de expansión térmica (CTE) como el anunciado (de interés).

35 Los ejemplos 8 y 9 ilustran con más detalle los papeles de BaO y MgO . Los materiales vitrocerámicos que satisfacen las especificaciones requeridas se pueden obtener a partir de vidrios precursores que están libres de BaO y también libres de MgO . K_2O puede usarse para reemplazar uno u otro o ambos. Sin embargo, al mismo tiempo o independientemente, puede ser necesario limitar la cantidad de ZrO_2 (para evitar la desvitrificación) y compensarlo aumentando la cantidad de TiO_2 . A continuación, se derivan productos altamente transparentes. Sin embargo, poseen un tinte amarillo algo más fuerte (pero aceptable) que ciertas otras realizaciones de la invención (por ejemplo, los ejemplos 1-5).

45 El dibujo adjunto muestra las curvas de transmisión (transmisión, expresado como un porcentaje, en función de la longitud de onda, expresado en nanómetros) de dos muestras vitrocerámicas de 3 mm (milímetro) de espesor. Las muestras se prepararon cortando discos de 32 mm de diámetro a partir de placas vitrocerámicas. Los discos (4 mm de grosor) se pulieron luego en ambas caras hasta un grosor de 3 mm. Una muestra fue el material del Ejemplo 4 ("4" en el dibujo) y la otra fue un material vitrocerámico comparativo ("C" en el dibujo, que es Keralite®, un material vitrocerámico que contiene TiO_2 descrito en el documento EP 0 437 228).

50 También debe entenderse que si bien la presente invención se ha descrito en detalle con respecto a ciertas realizaciones ilustrativas y específicas de la misma, no debe considerarse limitado a tales, dado que numerosas modificaciones son posibles sin apartarse del amplio alcance de la presente invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

TABLA 1

| Composición (%) | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ejemplos | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| SiO ₂ | 68,4 | 68,6 | 69,3 | 68,4 | 67,9 | 68,1 | 68,6 | 68,4 | 67,0 |
| Al ₂ O ₃ | 20,2 | 20,2 | 20,7 | 20,2 | 19,8 | 20,1 | 20,2 | 20,2 | 20,1 |
| Li ₂ O | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,4 |
| MgO | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| ZnO | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 2,0 | 2,0 |
| TiO ₂ | 0,2 | 0,6 | 0,6 | 1,6 | 1,2 | 0,6 | 0,6 | 0,4 | 1,2 |
| ZrO ₂ | 3,7 | 3,3 | 1,9 | 2,3 | 2,7 | 3,3 | 3,1 | 3,5 | 2,7 |
| BaO | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,4 | 0,8 |
| SnO ₂ | 0,4 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| SrO | | | | | | | | 1,0 | 1,0 |
| K ₂ O | | | | | | | | 0,8 | 0,8 |
| Ta ₂ O ₅ | | | | | | | | 1,9 | 1,9 |
| B ₂ O ₃ | | | | | | 1,2 | | | 0,8 |
| Propiedades tras la ceramización | | | | | | | | | |
| Ejemplos | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Transmisión | | | | | | | | | |
| T ₁₀ (nm) | 324 | 329 | 302 | 362 | 350 | 347 | 331 | 327 | 344 |
| T ₆₀ (nm) | 447 | 406 | 332 | 395 | 420 | 414 | 372 | 392 | 373 |
| T ₆₀ - T ₁₀ (nm) | 123 | 77 | 30 | 33 | 70 | 67 | 41 | 65 | 39 |
| • Aspecto# | SOP | SOP | VTR | SYW | SOP | VTR | VTR | VTR | VTR |
| Color | L* | 89,8 | 91,8 | 96,6 | 95,1 | 93,2 | 91,1 | 95,4 | 92,4 |
| | a* | -0,7 | -0,6 | -0,2 | -1,4 | -1,6 | -0,7 | -0,5 | -0,6 |
| | b* | 12,6 | 8,8 | 0,5 | 4,6 | 9,0 | 7,8 | 3,2 | 7,1 |
| CTE (25 °C -700 °C) (10 ⁻⁷ K ⁻¹) | 1,2 | -0,1 | 36,8 | -1,1 | 0,8 | -0,3 | -1,6 | -1,3 | -2,1 |
| Tamaño de los cristales de β-cuarzo (nm)## | 60 | 60 | NCR | 40 | 70 | 40 | 50 | 30 | 40 |
| | | | | | | | | 50 | 50 |
| | | | | | | | | 30 | 30 |

#: SOP: ligeramente opalescente; VTR: muy transparente; SYW: ligeramente amarillo;
##: NCR: no cristalizado.

REIVINDICACIONES

1. Un material vitrocerámico esencialmente incoloro, transparente, que comprende una solución sólida de β -cuarzo como fase cristalina predominante, que tiene una composición, expresado en términos de porcentajes en peso sobre la base de óxidos, que consiste esencialmente en:

| | | |
|---|---|---------------|
| SiO ₂ | : | > 65 - 71 |
| Al ₂ O ₃ | : | 19- 23 |
| Li ₂ O | : | 3- 4 |
| B ₂ O ₃ | : | 0- 1 |
| TiO ₂ | : | 0,3- < 1,6 |
| SnO ₂ | : | 0,25- 1,2 |
| TiO ₂ + SnO ₂ | : | <2 |
| CeO ₂ | : | 0- 0,4 |
| WO ₃ + MoO ₃ | : | 0- < 1 |
| CeO ₂ + WO ₃ + M ₀ O ₃ | : | 0- < 1 |
| Nb ₂ O ₅ | : | 0- 0,6 |
| ZrO ₂ | : | > 2 - 3,8 |
| ZrO ₂ + TiO ₂ + SnO ₂ | : | > 3,0 - < 4,8 |
| MgO | : | 0-2 |
| ZnO | : | 1 – 4 |
| SrO | : | 0-2 |
| BaO | : | 0 – 1,8 |
| P ₂ O ₅ | : | 0- 3 |
| K ₂ O + Na ₂ O | : | 0-2,1 |
| Gd ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +Ta ₂ O ₅ +Y ₂ O ₃ | : | 0- 4 |
| Nd ₂ O ₃ +Er ₂ O ₃ | : | 0 – 0,08 |
| Fe ₂ O ₃ | : | < 0,03; y |

libre de óxido de arsénico y óxido de antimonio, con la excepción de trazas inevitables de los mismos.

- 10 2. El material vitrocerámico según la reivindicación 1, que tiene una composición, expresada en términos de porcentajes en peso sobre una base de óxido, que consiste esencialmente en:

| | | |
|---|---|---------------|
| SiO ₂ | : | 67-70 |
| Al ₂ O ₃ | : | 19,5 - < 22 |
| Li ₂ O | : | 3,2 – 3,8 |
| B ₂ O ₃ | : | 0 – 1 |
| TiO ₂ | : | 0,3 – 1,2 |
| SnO ₂ | : | 0,3 – 0,8 |
| TiO ₂ +SnO ₂ | : | <1 |
| CeO ₂ | : | 0- 0,2 |
| Nb ₂ O ₅ | : | 0- 0,2 |
| ZrO ₂ | : | 2,2 – 3,3 |
| ZrO ₂ + TiO ₂ + SnO ₂ | : | > 3,0 - < 4,4 |
| MgO | : | 0 – 1,5 |
| ZnO | : | 1,3 – 2,4 |
| SrO | : | 0 – 1,2 |
| BaO | : | 0 – 1,5 |
| K ₂ O | : | 0 – 1,3 |
| Gd ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +Ta ₂ O ₅ +Y ₂ O ₃ | : | 0 – 2 |
| Nd ₂ O ₃ +Er ₂ O ₃ | : | 0 – 0,06 |
| Fe ₂ O ₃ | : | < 0,02. |

3. El material vitrocerámico según la reivindicación 1 o 2, cuya composición está además libre de haluros, con la

excepción de trazas inevitables de los mismos.

4. El material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya composición está además libre de fosfatos, con la excepción de trazas inevitables de los mismos.

5 5. Un artículo hecho de un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, tal como un plato de cocina, un utensilio de cocina, un plato de horno de microondas, una ventana de la chimenea, una puerta o ventana cortafuegos, una ventana de visualización para hornos de pirólisis o catálisis, un artículo de lente, un artículo de vajilla, un elemento arquitectónico o parte de una protección balística.

10 6. Un material de vidrio de aluminosilicato de litio, un precursor de un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuya composición corresponde a la composición de un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

15 7. Un método para preparar un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende el tratamiento térmico de un vidrio de aluminosilicato de litio, un precursor de dicho material vitrocerámico, o de una carga mineral, un precursor de dicho vidrio de aluminosilicato de litio, en condiciones que garanticen su ceramización, caracterizado por que dicho vidrio o dicha carga mineral tiene una composición que corresponde a la de un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

20 8. Un método para preparar un artículo según la reivindicación 5, en un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende sucesivamente:

25 - fundir un vidrio de aluminosilicato de litio o una carga mineral, un precursor de tal vidrio, conteniendo dicho vidrio o dicha carga una cantidad eficiente no excesiva de al menos un agente de depuración; seguido de la depuración del vidrio fundido obtenido;
- enfriar el vidrio fundido depurado obtenido y, simultáneamente, darle la forma deseada para el artículo previsto;
- ceramizar dicho vidrio formado;

30 **caracterizado por que** dicho vidrio o dicha carga mineral tiene una composición que corresponde a la de un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9. El método según la reivindicación 8, **caracterizado por que** la ceramización se implementa durante un tiempo de 150 min o menos a una temperatura inferior a 1000 °C, ventajosamente inferior a 950 °C.

35

ES 2 695 049 T3

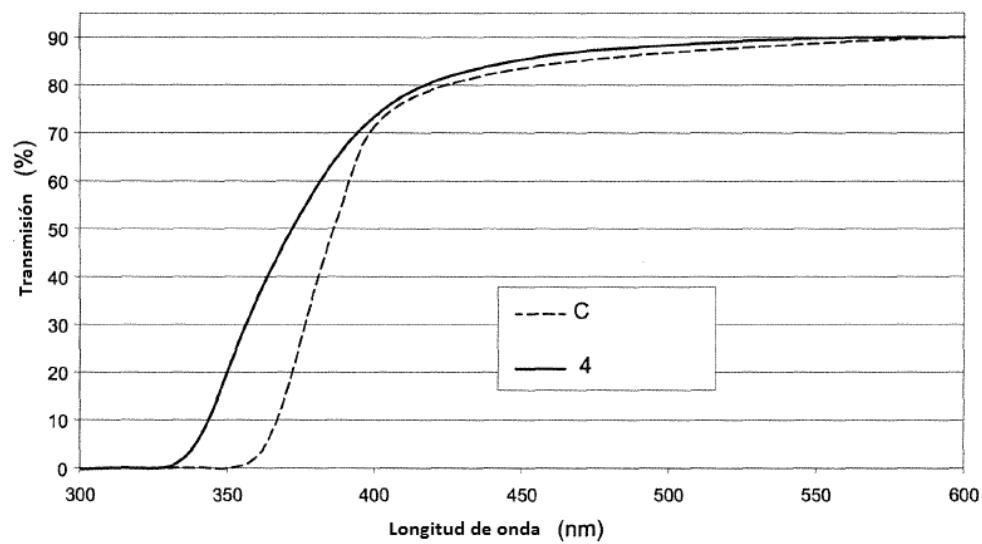


Fig.1