

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Januar 2012 (26.01.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/010341 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C03C 10/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/057947

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Mai 2011 (17.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 032 113.3 23. Juli 2010 (23.07.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SCHOTT AG [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEBERS, Friedrich [DE/DE]; Winzerstrasse 7, 55283 Nierstein (DE). WEISS, Evelin [DE/DE]; Weidmannstrasse 14, 55131 Mainz (DE). SCHOENBERGER, Klaus [DE/DE]; Am Alten Sportplatz 16, 55127 Mainz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/010341 A1

(54) Title: TRANSPARENT OR TRANSPARENT DYED LITHIUM ALUMINIUM SILICATE GLASS CERAMIC MATERIAL HAVING ADAPTED THERMAL EXPANSION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : TRANSPARENTE ODER TRANSPARENTE EINGEFÄRBTE LITHIUMALUMINIUMSILIKAT-GLASKERAMIK MIT ANGEPAßTER THERMISCHER AUSDEHNUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to transparent or transparent dyed lithium aluminium silicate (LAS) glass ceramic material having an adapted thermal expansion, consisting of a glass ceramic material comprising high-quartz mixed crystals as the predominant crystalline phase, and a thermal expansion between room temperature and 700°C from 1.0 to 2.5 · 10⁻⁶/K, preferably from 1.3 to 1.8 · 10⁻⁶/K.

(57) Zusammenfassung: Transparente oder transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat (LAS)-Glaskeramik mit angepasster thermischer Ausdehnung bestehend aus einer Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase, und einer thermischen Ausdehnung zwischen Raumtemperatur und 700°C von 1,0 bis 2,5 · 10⁻⁶/K, bevorzugt 1,3 bis 1,8 · 10⁻⁶/K aufweist.

Beschreibung

- [0001] **Transparente oder transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik mit angepasster thermischer Ausdehnung und deren Verwendung**
- [0002] Die Erfindung hat eine transparente oder transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik mit angepasster thermischer Ausdehnung bestehend aus einer Glaskeramik mit Hoch-quarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase sowie deren Verwendung zum Gegenstand.
- [0003] Es ist generell bekannt, dass sich Gläser aus dem System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ in Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen und/oder Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphasen umwandeln lassen.
- [0004] Eine Schlüsseleigenschaft dieser Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als Hauptkristallphase ist die Herstellbarkeit von Werkstoffen, die in einem vorgegebenen Temperaturbereich über einen äußerst niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten verfügen. In der Regel wird das thermische Ausdehnungsverhalten so eingestellt, dass die Werkstoffe im Bereich ihrer Anwendungstemperaturen über thermische Nullausdehnung, meist $0 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ verfügen. So wird z. B. bei Anwendung als Substratmaterial, wafer stages oder Spiegelträger für Teleskope die thermische Ausdehnung im Bereich der Raumtemperatur minimiert. Für Anwendungen als transparente Kaminsichtscheibe oder dunkel eingefärbte Kochfläche wird die thermische Nullausdehnung in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und ca. 700 °C auf möglichst niedrige Werte eingestellt.
- [0005] Aufgrund der niedrigen thermischen Ausdehnung bei ihren Anwendungstemperaturen besitzen diese Glaskeramiken eine ausgezeichnete Temperaturunterschiedsfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit, sowie Dimensionskonstanz.
- [0006] In transparenter Form, z. B. als Sichtfenster für Kamine, für Brandschutzverglasungen, als Kochfläche mit farbiger Unterseitenbeschichtung und für Display-Anwendungen wird in der Regel hohe Transparenz, bevorzugt eine Lichttransmission (brightness Y) im

Sichtbaren größer als 80 % und ein definiert eingestellter, meist neutraler Farbton gewünscht.

- [0007] Die Eigenfarbe transparenter Glaskeramikplatten hat verschiedene Ursachen. In den Gemengerohstoffen für die Schmelzen ist das färbende Element Fe als Verunreinigung enthalten. Auch die Verwendung der Läutermittel Sb_2O_3 und CeO_2 führt zu einer geringen Eigenfarbe. Die beschriebene bräunlich gelbe Eigenfärbung der transparenten Glaskeramiken beruht maßgeblich auf elektronischen Übergängen an Farbkomplexen, die im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes absorbieren und an denen die für die Keimbildung wirksame Komponente TiO_2 beteiligt ist. Der häufigste absorbierende Farbkomplex ist die Ausbildung von benachbarten Fe- und Ti-Ionen, zwischen denen elektronische Charge-Transfer-Übergänge stattfinden. Sn/Ti-Komplexe bewirken ebenfalls eine Eigenfarbe. Die Fe/Ti-Farbkomplexe führen zu einer rotbraunen, die Sn/Ti-Farbkomplexe zu einer gelbbraunen Verfärbung. Die Ausbildung dieser Farbkomplexe findet bereits beim Abkühlen des Ausgangsglases und insbesondere beim späteren Keramisieren der Glaskeramiken statt. Durch Zusätze von färbenden Komponenten, wie Nd_2O_3 und CoO die im längerwelligen roten Spektralbereich absorbieren kann die Eigenfarbe zu Lasten einer erniedrigten Lichttransmission verringert werden. Diese optische Überfärbung ist in der EP1837312 A1 offenbart.
- [0008] Für die Anwendung als Kochfläche ist eine dunkle Einfärbung der an sich transparenten Glaskeramik mit Absenkung der Lichttransmission auf Werte unter 5 % gewünscht, die die Durchsicht auf die technischen Aufbauten unter der Kochfläche verhindert. Auf der anderen Seite sollen die strahlenden Heizkörper auch bei niedriger Leistung und farbige Anzeigen unterhalb der Kochfläche gut erkennbar sein. Dabei ist es vorteilhaft, wenn außer den üblichen roten LED-Anzeigen auch die Anzeige mit blauen, grünen, gelben, orangen, weißen Anzeigen oder gar die farbgetreue Anzeige von farbigen Bildschirmen möglich ist.
- [0009] Die großtechnische Herstellung dieser Glaskeramiken erfolgt in mehreren Stufen. Zunächst wird das kristallisierbare Ausgangsglas aus einem

Gemisch aus Scherben und pulverförmigen Gemengerohstoffen bei Temperaturen üblicherweise zwischen 1500 und 1650°C erschmolzen. Bei der Schmelze wird typischerweise Arsen- und/oder Antimonoxid als Läutermittel eingesetzt. Diese Läutermittel sind verträglich mit den geforderten Glaskeramikeigenschaften und führen zu guten Blasenqualitäten der Schmelze. Auch wenn diese Stoffe fest im Glasgerüst eingebunden sind, so sind sie doch unter Sicherheits- und Umweltschutzaspekten nachteilig. So müssen bei der Rohstoffgewinnung, der Rohstoff-aufbereitung und wegen des Verdampfens aus der Schmelze besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden. Neuerdings wird insbesondere der Einsatz von SnO₂ als unbedenkliches Läutermittel beschrieben. Um gute Blasenqualitäten zu erreichen, werden bei konventionellen Schmelztemperaturen bis maximal 1700°C neben SnO₂ bevorzugt Halogenid-Verbindungen als zusätzliches Läutermittel eingesetzt. So wird in den japanischen Anmeldungen JP 11 100 229 A und JP 11 100 230 A der Einsatz von 0,1 – 2 Gew. % SnO₂ und 0 – 1 Gew. % Cl beschrieben. Der Zusatz von 0,05 – 1 Gew. % F (US 2007/0004578 A1) und 0,01 – 1 Gew. % Br (US 2008/0026927 A1) wird ebenfalls offenbart.

- [0010] Der Einsatz von SnO₂ in Verbindung mit Hochtemperaturläuterung oberhalb 1700°C zur Erreichung guter Blasenqualitäten wird in der DE 199 39 787 C2 beschrieben.
- [0011] Nach dem Einschmelzen und Läutern erfährt das Glas üblicherweise eine Heißformgebung durch Walzen oder neuerdings auch Floaten um Platten herzustellen. Für eine wirtschaftliche Herstellung ist eine niedrige Schmelztemperatur und eine niedrige Verarbeitungstemperatur V_A gewünscht. Weiterhin darf das Glas bei der Formgebung keine Entglasung zeigen. Das heißt, bei der Formgebung dürfen sich keine störenden Kristalle bilden, die in den Ausgangsgläsern und den daraus hergestellten Glaskeramiken die Festigkeit beeinträchtigen. Da die Formgebung in der Nähe der Verarbeitungstemperatur V_A (Viskosität 10^4 dPas) des Glases stattfindet, muss gewährleistet sein, dass die obere Entglasungstemperatur der Schmelze unter der Verarbeitungstemperatur

liegt, um die Bildung störender Kristalle zu vermeiden.

[0012] In einem anschließenden Temperaturprozess wird das Ausgangsglas durch gesteuerte Kristallisation in den glaskeramischen Artikel überführt. Diese Keramisierung erfolgt in einem zweistufigen Temperaturprozess, bei dem zunächst durch Keimbildung bei einer Temperatur zwischen 680 und 800°C Keime, üblicherweise aus ZrO_2/TiO_2 -Mischkristallen, erzeugt werden. Auch SnO_2 kann an der Keimbildung beteiligt sein. Bei anschließender Temperaturerhöhung wachsen die Hochquarz-Mischkristalle auf diesen Keimen auf. Hohe Kristallwachstumsgeschwindigkeiten wie sie für eine wirtschaftliche schnelle Keramisierung gewünscht sind, werden bei Temperaturen von 800 bis 950°C erreicht. Bei dieser maximalen Herstelltemperatur wird das Gefüge der Glaskeramik homogenisiert und die optischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften eingestellt. Falls erwünscht, können die Hochquarz-Mischkristalle anschließend noch in Keatit-Mischkristalle umgewandelt werden. Die Umwandlung in Keatit-Mischkristalle erfolgt bei Temperaturerhöhung in einem Temperaturbereich von ca. 970 bis 1250°C. Mit der Umwandlung erhöht sich der thermische Ausdehnungskoeffizient der Glaskeramik. Für Glaskeramiken mit Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase, so zum Beispiel in der Schrift EP 1 170 264 B1. Man hat hier große Anstrengungen unternommen, den Wärmeausdehnungskoeffizienten auf mit diesem Kristallsystem erreichbare möglichst niedrige Werte von ca. $1 \cdot 10^{-6}/K$ abzusenken, um die Anwendung als Kochfläche mit Strahlungsbeheizung zu ermöglichen. Für diese Beheizungsart ist eine Temperaturunterschiedsfestigkeit von $> 650^\circ C$ erforderlich.

[0013] Mit der Umwandlung ist auch ein Kristallwachstum auf mittlere Kristallitgrößen von 100 nm und darüber sowie eine damit einhergehende Lichtstreuung verbunden. Glaskeramiken mit Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase sind daher nicht mehr transparent, sondern transluzent oder opak. Bei Anwendung als Kochfläche wirkt sich die Lichtstreuung negativ auf die Anzeigefähigkeit aus, da die Anzeigen unter der Glaskeramikplatte nicht mehr klar erkennbar sind und sich ein störender

Lichthof bildet.

[0014] Die Temperaturunterschiedsfestigkeit bei der Glaskeramik ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$[0015] \quad \Delta T = \frac{1}{f} \cdot \frac{\sigma_g \cdot (1 - \mu)}{\alpha \cdot E}$$

[0016] Dabei entspricht ΔT der Temperaturunterschiedsfestigkeit, f einem dimensionslosen Korrekturfaktor (aufgrund der Plattengeometrie und der Temperaturverteilung), μ ist die Poissonzahl, E der E-Modul, α der Wärmeausdehnungskoeffizient und σ_g ist die Festigkeit, für die der Wert eingesetzt werden muss, der sich im praktischen Gebrauch bedingt durch Oberflächenverletzungen einstellt.

[0017] Bisher wurden Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als Hauptkristallphase so entwickelt, dass sie in ihrem Anwendungsbereich über möglichst niedrige bzw. thermische Nullausdehnung verfügen. Gängige Spezifikationen sind ca. $0 \pm 0,15 \cdot 10^{-6}/K$ für Kochflächen und ca. $0 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}/K$ für Kaminscheiben (siehe dazu die Tabellen 3.3 und 3.4 in dem Buch „Low Thermal Expansion Glass Ceramics“, Second Edition, Editor Hans Bach, Dieter Krause, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005, ISBN 3-540-24111-6). Dies ist darin begründet, dass sich damit eine hohe Temperaturunterschiedsfestigkeit der Glaskeramiken im Gebrauch erreichen lässt, da sich bei Temperaturwechsel keine thermisch bedingten Spannungen aufbauen und benachbarte Bereiche mit unterschiedlichen Temperaturen keine oder nur sehr geringe Spannungen aufbauen. Dies stellt insbesondere für Kochflächen mit Strahlungsbeheizung eine Notwendigkeit dar.

[0018] Nun ist aber die niedrige thermische Ausdehnung auch mit technischen Nachteilen verbunden. Die niedrige thermische Ausdehnung stellt eine Besonderheit für Werkstoffe dar. Gefügte Verbindungen mit anderen Werkstoffen, wie z.B. Metalle, Keramiken, Gläser sind aufgrund der hohen Unterschiede in der thermischen Ausdehnung kaum möglich oder erfordern aufwändige Konstruktionen mit Übergangswerkstoffen. Auch die metallischen oder anorganischen Fügeleote selbst besitzen eine zu hohe thermische Ausdehnung. Die unterschiedlichen thermischen

Ausdehnungskoeffizienten führen zu hohen Spannungen, die die Fügeverbindung meist beim Abkühlen zerstören oder solche hohen Spannungen induzieren, dass die Festigkeit beeinträchtigt wird.

- [0019] Bei mechanisch von außen gepressten Verbindungen kommt es im Temperaturwechsel zu einem ständigen Arbeiten der Werkstoffe gegeneinander, was zu Lockerung und Spaltbildung, z. B. bei Glaskeramiken mit metallischem Rahmen führen kann.
- [0020] Bei transparenten Glaskeramiken wie z. B. Kaminsichtscheiben oder bei transparenten eingefärbten Glaskeramiken wie z. B. Kochflächen ist die Dekorierung mit anorganischen Farben üblich. Solche Dekorfarben sind z. B. in der DE 197 21 737 C1 beschrieben. Je nach Zusammensetzung verfügen diese Dekorfarben, die aus einem anorganischen Glasfluss und färbenden Pigmenten bestehen über thermische Ausdehnungskoeffizienten zwischen Raumtemperatur und 300 °C von ca. 4 bis $10 \cdot 10^{-6}/K$. Eine Dekorierung ist aufgrund dieser unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur mit Einschränkungen möglich. Insbesondere ist die Schichtdicke auf Werte von maximal etwa 3 - 5 µm begrenzt wenn übliche Mindestwerte für die Biegezugfestigkeit der dekorierten Glaskeramik oberhalb ca. 30 MPa erreicht werden sollen. Bei höheren Schichtdicken bildet sich aufgrund der entstehenden hohen Zugspannungen in der Dekorschicht ein festigkeitserniedrigendes Rissnetzwerk aus. Die Haftung der Dekorschichten verringert sich und es besteht die Gefahr von Abplatzungen, bei denen meist auch ein Teil des Glaskeramiksustrats mit ausmuschelt.
- [0021] Der große Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt dazu, dass dekorierte Glaskeramiken über eine erniedrigte Biegezugfestigkeit verfügen. Auch die Stossfestigkeit wird erniedrigt, wenn die von außen einwirkende mechanische Zugbelastung auf die dekorierte Seite der Glaskeramik wirkt. Undekorierte Glaskeramiken verfügen demgegenüber über Werte der Biegezugfestigkeit von etwa 130 MPa.
- [0022] Höhere Werte der Biegezugfestigkeit lassen sich mit dekorierten Glaskeramiken erreichen, wenn diese als Hauptkristallphase Keatit-Mischkristalle und damit höhere thermische

Ausdehnungskoeffizienten von ca. 1 bis $2 \cdot 10^{-6}/K$ besitzen. Die DE 197 21 737 C1 zeigt in den Ausführungsbeispielen den Vergleich zwischen mit gleichen Dekorfarben beschichteten Substraten, die in Glaskeramiken mit Hochquarz- bzw. Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase umgewandelt wurden. Die Biegezugfestigkeiten der dekorierten Keatit-Glaskeramiken sind etwa um den Faktor 2 höher. Allerdings besitzen Glaskeramiken mit Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase die beschriebenen Nachteile. Bei transparent eingefärbten Glaskeramiken, wie sie für Kochflächen eingesetzt werden ist die Anzeigefähigkeit für farbige Leuchtanzeigen unzureichend. Bei transparenten Glaskeramiken wie sie für Kaminscheiben verwendet werden sind Glaskeramiken mit Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase wegen der starken Streuung an den vergleichsweise großen Kristalliten und demzufolge mangelnder Transparenz ungeeignet.

- [0023] Für Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als Hauptkristallphase und niedriger thermischer Ausdehnung sind die einsetzbaren Dicken der Dekorschicht aus Festigkeitsgründen begrenzt. Die begrenzten Schichtdicken beschränken nun aber die farbliche Deckkraft und damit die Gestaltungsfähigkeit beim Design.
- [0024] Bei transparenten Glaskeramiken ist es kaum möglich, blickdichte Dekorbeschichtungen zu erzeugen. Die Dekorierung wirkt aufgrund mangelnder Deckkraft in der Regel durchsichtig.
- [0025] Kochflächen aus eingefärbten Glaskeramiken sind in Aufsicht schwarz. Die begrenzte Schichtdicke der Dekorfarben führt insbesondere bei hellen Dekorfarben zu einer Veränderung des Farbtons, weil das schwarze Substrat nicht vollständig abgedeckt wird. Generell sind Farbintensität und der farbliche Bereich, die sich beim Design darstellen lassen, damit begrenzt.
- [0026] Da Dekorfarben mit thermischer Nullausdehnung als kaum realisierbar erscheinen, ist es diesbezüglich wünschenswert den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik anzuheben.
- [0027] Neue Entwicklungen im Bereich der Kaminsichtscheiben und auch bei den Beheizungssysteme von Kochflächen haben zu geringeren Forderungen

an die Glaskeramikmaterialien bezüglich der Temperaturunterschiedsfestigkeit geführt.

- [0028] Bei Kaminsichtscheiben, die in modernen Öfen eingebaut werden, sinkt die Forderung an die Temperaturunterschiedsfestigkeit. So wird zur Vermeidung einer Russbeaufschlagung der Scheibe im Verbrennungsraum vor der Innenseite der transparenten Glaskeramik ein Kaltluftvorhang erzeugt. Dadurch sinken die Temperaturen denen die Glaskeramikscheibe ausgesetzt ist.
- [0029] Bei induktiv beheizten Kochflächen mit elektronischer Regelung sinkt die geforderte Temperaturunterschiedsfestigkeit auf Werte von < 600 °C und bei modernen Systemen zum Teil auf Werte von < 400 °C. Dies ist in dem Prinzip der Induktionsbeheizung begründet, die nicht die Glaskeramikplatte selbst, sondern den metallischen Topfboden direkt erwärmt. Die Glaskeramikkochfläche wird nur durch Rück erwärmung indirekt erhitzt. Als Kochflächen mit induktiver Beheizung sind sowohl schwarz eingefärbte Glaskeramiken als auch transparente mit blickdichter farbiger Unterseitenbeschichtung im Einsatz. Solche transparenten Glaskeramiken mit farbiger Unterseitenbeschichtung und gesondert beschichteten Bereichen sind zum Beispiel aus der Schrift US 6,660,980 B2 bekannt. Durch die Gestaltung der Unterseitenbeschichtung sind farbige Displayanzeigen möglich.
- [0030] Auch bei gasbeheizten Kochflächen gelten generell geringere Anforderungen an die Temperaturunterschiedsfestigkeit.
- [0031] Bei neueren Anwendungen transparenter Glaskeramikscheiben als Displaygläser, in Verglasungen für Brandschutz sowie in Sicherheitsverglasungen in der Architektur oder für den ballistischen Schutz ist ein höherer thermischer Ausdehnungskoeffizient für die bessere Anpassung an andere Werkstoffe vorteilhaft. So werden die Glaskeramikscheiben beispielsweise in metallische Rahmen eingebaut oder mit Kunststoffen zu einem Laminat verbunden.
- [0032] Durch die geringeren Anforderungen an die Temperaturunterschiedsfestigkeit ist es zulässig, den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik anzuheben. Für einige neuere

Anwendungen von transparenten Glaskeramiken ist eine höhere thermische Ausdehnung vorteilhaft.

- [0033] Es ist Aufgabe der Erfindung, die mit neuen Glaskeramik-Anwendungen verbundenen geringeren Anforderungen an die Temperaturunterschiedsfestigkeit auszunutzen, um die Vorteile hinsichtlich einer verbesserten Anpassung der thermischen Ausdehnung der Glaskeramik an andere Werkstoffe und an Dekorfarben zu erschließen.
- [0034] Die Glaskeramiken sollen sich aufgrund ihrer Zusammensetzung für eine wirtschaftliche und umweltfreundliche Herstellung eignen. Für die wirtschaftliche Herstellung sollen die Ausgangsgläser gut schmelzbar und läuterbar sein, über eine hohe Entglasungsstabilität verfügen und in kurzen Zeiten keramisierbar sein.
- [0035] Bei Verwendung als Kaminscheibe oder Kochfläche soll die Glaskeramik allen Anforderungen genügen, wie z. B. chemische Beständigkeit, mechanische Festigkeit, Transmission, Temperaturbelastbarkeit und Langzeitstabilität hinsichtlich Änderungen ihrer Eigenschaften (wie z.B. thermische Ausdehnung, Transmission, Aufbau von Spannungen). Hinsichtlich der Transmission ist bei transparenten Glaskeramiken eine hohe Lichttransmission und geringe Eigenfarbe von Vorteil. Bei transparenten eingefärbten Glaskeramiken wie sie hauptsächlich für Kochflächen eingesetzt werden wird ein schwarzes Erscheinungsbild und eine gute Anzeigefähigkeit mit verschiedenfarbigen Anzeigen gewünscht.
- [0036] Diese Aufgaben werden durch eine Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik gemäß Anspruch 1 und durch deren Verwendung gemäß Anspruch 11 gelöst.
- [0037] Die transparente oder transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik verfügt über eine angepasste thermischer Ausdehnung zwischen Raumtemperatur und 700 °C von $1,0$ bis $2,5 \cdot 10^{-6}/K$ und bevorzugt von $1,3$ bis $1,8 \cdot 10^{-6}/K$ und besteht aus Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase.
- [0038] Die erfindungsgemäße Glaskeramik enthält als Hauptbestandteile die Komponenten:

- [0039] Li_2O 2,0 - < 3,0
- [0040] MgO 1,4 - 3
- [0041] Al_2O_3 19 - 23
- [0042] SiO_2 60 - 69
- [0043] TiO_2 0,5 - 6,0
- [0044] ZrO_2 0 - < 2,0
- [0045] SnO_2 0 - 0,6.
- [0046] Die Oxide Li_2O , MgO , Al_2O_3 und SiO_2 in den bevorzugten, angegebenen Grenzen sind Bestandteile der Hochquarz-Mischkristalle. Bei der Bildung der Mischkristalle substituieren die Li- Atome und die Mg- Atome zusammen mit dem Al- Atom die Si- Atome. Das Al- Atom wird im Kristallgerüst in der Position des Si- Atoms eingebaut und die Li- bzw. Mg- Atome in den Kanälen der Kristallstruktur dienen zur Ladungskompensation. Ein Mindestgehalt an Li_2O von 2 Gew. % ist für eine gut kontrollierbare Kristallisation vorteilhaft. Höhere Gehalte ab 3 Gew. % und darüber erschweren die Einstellung der erfindungsgemäßen Werte für die thermische Ausdehnung, da Li_2O diese erniedrigt. Für deren Einstellung ist ein MgO -Gehalt von 1,4 bis 3 Gew. % erforderlich. Da MgO zu einer Erhöhung der thermischen Ausdehnung des Hochquarz-Mischkristalls und damit der Glaskeramik führt, sind vergleichsweise höhere Gehalte als üblich erforderlich.
- [0047] Um höhere Viskositäten des Ausgangsglases und die unerwünschte Entglasung von Mullit bei der Formgebung zu vermeiden, ist der Al_2O_3 -Gehalt auf bevorzugt maximal 23 Gew. % begrenzt. Der SiO_2 -Gehalt soll maximal 69 Gew. % betragen, weil diese Komponente die Viskosität des Glases stark erhöht. Für gutes Einschmelzen der Gläser und für niedrige Formgebungstemperaturen sind höhere Gehalte von SiO_2 unwirtschaftlich. Der Mindestgehalt an SiO_2 soll 60 Gew. % betragen, weil dies für die geforderten Eigenschaften, wie z.B. chemische Beständigkeit und Temperaturbelastbarkeit vorteilhaft ist.
- [0048] TiO_2 , ZrO_2 und SnO_2 sind als Keimbildner erforderlich und bilden bei der Keimbildung Mischkristalle aus den drei Komponenten. Auf diesen Keimbildnerkristallen wachsen die Hochquarz-Mischkristalle bei der

Kristallisation dann auf.

- [0049] Der ZrO₂-Gehalt ist auf weniger als 2 Gew. % begrenzt, da höhere Gehalte das Einschmelzverhalten des Gemenges bei der Glasherstellung verschlechtern und die Entglasungsstabilität bei der Formgebung durch Bildung von ZrO₂-haltigen Kristallen beeinträchtigt werden kann. Die Komponente TiO₂ ist ein sehr wirksamer und für kurze Keimbildungszeiten wichtiger Bestandteil. Der TiO₂-Gehalt soll mindestens 0,5 Gew. % und höchstens 6 Gew. % betragen. Der Gehalt soll 6 Gew. % nicht übersteigen, weil sonst die Entglasungsstabilität verschlechtert wird. Dies gilt auch besonders für die Komponente SnO₂, die auf Werte von höchstens 0,6 Gew. % begrenzt ist. Höhere Gehalte führen zur Kristallisation von Sn-haltigen Kristallphasen an den Kontaktmaterialien (z.B. Pt/Rh) bei der Formgebung und sind zu vermeiden.
- [0050] Der thermische Ausdehnungskoeffizient soll mindestens $1,0 \cdot 10^{-6}/K$ betragen, um die Vorteile bei der Anpassung der thermischen Ausdehnungen an andere Werkstoffe und insbesondere Dekorfarben zu verbessern. Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt höchstens $2,5 \cdot 10^{-6}/K$ weil sonst die damit verbundene Temperaturunterschiedsfestigkeit auf unzulässig niedrige Werte sinkt. Auch stehen für solche hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bereits großtechnisch herstellbare Gläser wie z. B. Borosilikatgläser zur Verfügung.
- [0051] Der thermische Ausdehnungskoeffizient beträgt bevorzugt 1,3 bis $1,8 \cdot 10^{-6}/K$. Mit diesen Werten werden auch hinsichtlich der Temperaturunterschiedsfestigkeit anspruchsvollere Anwendungen wie z. B. Induktionskochflächen mit schnellen Ankochzeiten (Booster Funktion) sowie Kaminsichtscheiben mit einfacherem Aufbau, bei denen die Glaskeramikscheiben höheren Temperaturen ausgesetzt sind, bedient.
- [0052] Die Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten hängt von zwei Forderungen ab. Zum einen wird man den Ausdehnungskoeffizienten in dem erfindungsgemäßen Bereich möglichst hoch einstellen, um die thermische Anpassung an andere Werkstoffe, insbesondere an Dekorfarben zu verbessern. Auf der anderen Seite ist die Höhe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch die mit der angestrebten

Anwendung verbundene Temperaturunterschiedsfestigkeit begrenzt. Die angestrebten Anwendungen insbesondere Kaminsichtscheiben und Kochflächen mit Gas- oder Induktionsbeheizung erfordern je nach technischer Ausführung in der Regel Werte der Temperaturunterschiedsfestigkeit zwischen 250 und 600 °C.

- [0053] Mit dem im erfindungsgemäßen Bereich auf die jeweilige Anforderung einstellbaren Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird eine deutliche verbesserte Anpassung an andere Werkstoffe und an Dekorfarben erreicht. Durch den erhöhten thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird das Fügen mit anderen Werkstoffen wie z. B. Kunststoffen, Metallen, Keramiken und Gläsern gegenüber den Glaskeramiken mit thermischer Nullausdehnung erleichtert. Der Einsatz von metallischen und anorganischen Fügeloten führt zu geringeren Spannungen und damit besitzen die gefügten Verbindungen höhere Festigkeitswerte. Bei mechanisch gepressten Verbindungen z. B. bei Glaskeramiken mit metallischen Rahmen arbeiten die Werkstoffe bei Temperaturwechsel weniger gegeneinander d. h. es gibt weniger Verschiebung und damit Lockerungen und Spaltbildung im Rahmen.
- [0054] Bei Beschichtungen der Glaskeramik mit anorganischen Dekorfarben ist der Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten verringert. Damit wird es möglich bei derzeit üblichen Schichtdicken von etwa 2 bis 5 µm höhere Festigkeiten der dekorierten Glaskeramikartikel zu erreichen. Die sich nach Einbrand der Dekorfarben beim Abkühlen aufbauenden Spannungen sind verringert. Das üblicherweise entstehende Rissnetzwerk wird dadurch vermindert. Das bedeutet, dass die beim Spannungsabbau entstehenden Risse in ihrer Tiefe mit der sie in die Glaskeramik hineinreichen verringert sind und die Abstände der Risse in den dekorierten Flächen vergrößert sind. Die üblichen Risstiefen können sonst etwa 30 µm betragen, wobei die Risse in das Glaskeramiksубstrat eindringen. Es ist sogar möglich, die Entstehung von Rissen generell zu vermeiden. Aufgrund der verbesserten thermischen Anpassungen ist auch die Haftung der Dekorschichten verbessert und dies sowohl nach dem Dekoreinbrand als auch im Gebrauch bei üblichen mechanischen

Belastungen und wiederkehrendem Temperaturwechsel. Neben der Verbesserung der Festigkeit kann man die verbesserte thermische Anpassung der Dekorfarben zum Glaskeramiksubstrat auch ausnutzen, um über erhöhte Schichtdicken die farbliche Deckkraft zu erhöhen. Bei transparenten Glaskeramiken ist es möglich Dekorbeschichtungen mit verbesserter Blickdichtheit (geringerer Transmission) zu erzeugen. Bei Kochflächen aus eingefärbten Glaskeramiken mit schwarzem Erscheinungsbild ist es möglich über die höhere Schichtdicke wesentlich intensivere Farbtöne zu erreichen. Bei hellen Dekorfarben wird die visuelle Verfälschung des Farbtons durch das nicht vollständig abgedeckte schwarze Glaskeramiksubstrat vermieden. Der farblich Bereich der sich beim Design darstellen lässt ist damit zu helleren Bereichen und reineren Farbtönen erweitert. Gemessen in Remission drückt sich dies im CIELAB-Farbsystem in höheren L- Werten aus. Der angepasste Wert der thermischen Ausdehnung ermöglicht es daher die gestalterischen Möglichkeiten beim Design zu erweitern.

- [0055] Die Glaskeramik besteht aus Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase. Andere Nebenkristallphasen sind z. B. die sich bei der Keimbildung ausbildenden Kristalle aus den Keimbildnern TiO_2 , ZrO_2 und SnO_2 sowie Kristalle des Keatit-Mischkristalltyps. Der Anteil der Nebenkristallphasen soll bevorzugt weniger als 10 Gew. % betragen. Sonst kommt es durch den hohen Brechungsindex der Keimbildnerkristalle bzw. die größere Kristallitgröße der Keatit-Mischkristalle zu einer störenden Lichtstreuung der Glaskeramik. Bei Keatit-Mischkristallen beträgt die mittlere Kristallitgröße in der Regel mindestens 100 nm. Die damit einhergehende Lichtstreuung macht sich bei transparenten Glaskeramiken sehr störenden als weißer Schleier bemerkbar. Bei transparent eingefärbten Glaskeramiken, z.B. bei Kochflächen wirkt sich die Lichtstreuung negativ auf die Anzeigefähigkeit aus. Leuchtende Anzeigen unter der Glaskeramik sind nicht mehr konturenscharf abgebildet und besitzen einen störenden Lichthof.
- [0056] Es ist daher vorteilhaft, wenn die mittlere Kristallitgröße der Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase weniger

als 150 nm und besonders bevorzugt weniger als 70 nm beträgt.

- [0057] Der Kristallphasenanteil der Hochquarz-Mischkristalle der erfindungsgemäßen Glaskeramik beträgt vorzugsweise 50 - 75 Gew. %. Der Kristallphasenanteil soll mindestens 50 Gew% betragen weil dies für höhere Biegezugfestigkeiten der Glaskeramik vorteilhaft ist. Vorzugsweise beträgt der Kristallphasenanteil weniger als 75 Gew%. Bei höheren Werten wird es schwierig, die kristallisierbaren Gläser in kurzen Zeiten verformungsfrei zu keramisieren. Aufgrund der höheren Werte der Kristallisationswärme die beim Kristallisieren der Glaskeramiken ungleichmäßig im Volumen anfallen und der höhere Steifigkeit der Glaskeramik werden längere Zeiten benötigt, um verformungsfreie Glaskeramikartikel, wie zum Beispiel ebene Platten zu erhalten.
- [0058] Die erfindungsgemäße Glaskeramik enthält bevorzugt als Hauptbestandteile der Zusammensetzung die Komponenten (in Gew. % auf Oxidbasis):
- [0059] Li_2O 2,0 - < 3,0
- [0060] $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0 - 2
- [0061] MgO 1,4 - 3
- [0062] $\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0 - 4
- [0063] ZnO 0 - 3
- [0064] Al_2O_3 19 - 23
- [0065] SiO_2 60 - 69
- [0066] TiO_2 0,5 - 6,0
- [0067] ZrO_2 0 - < 2,0
- [0068] SnO_2 0 - 0,6
- [0069] $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 3 - 6
- [0070] P_2O_5 0 - 3
- [0071] mit der Bedingung (in Gew. %):
 $\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,4,$
- [0072] sowie gegebenenfalls ein Läutermittel, ausgewählt aus der Gruppe Sb_2O_3 , As_2O_3 in Gehalten von 0,1 bis 2 Gew. %.
- [0073] Bei der Herstellung von Glaskeramikartikeln sind als gute Blasenqualitäten solche mit Blasen Zahlen von unter 5, bevorzugt unter 3 Blasen/kg im

kristallisierbaren Ausgangsglas, bzw. in der Glaskeramik (bezogen auf Blasengrößen größer als 0,1 mm) gefordert.

- [0074] Um die Läuterung zu verbessern können neben den aufgeführten Hauptläutermitteln zusätzlich weitere Läuterhilfsmittel wie z.B. CeO_2 , Sulfat-, Sulfid- und Halogenidverbindungen eingesetzt werden. Deren Gehalte sind üblicherweise auf Mengen bis 1 Gew. % begrenzt.
- [0075] Für die erfindungsgemäße Einstellung der thermischen Ausdehnung der Glaskeramik beträgt der MgO -Gehalt wenigstens 40%, bevorzugt wenigstens 50% des Li_2O -Gehaltes, d.h. es gilt die Beziehung $\text{MgO}/\text{Li}_2\text{O} \geq 0,4$, bevorzugt $\geq 0,5$.
- [0076] Die Mindestmenge der Keimbildner TiO_2 , ZrO_2 und SnO_2 beträgt 3 Gew. %. Bei der Keramisierung bilden sie während der Keimbildung Kristallkeime in hoher Dichte, die für das Aufwachsen der Hochquarz-Mischkristalle bei der Kristallisation als Unterlage dienen. Die hohe Keimdichte führt zu einer hohen Kristalldichte und sorgt für eine mittlere Kristallitgröße, die unter der Größe von 150 nm bleibt, deren Überschreitung hinsichtlich einer störenden Lichtstreuung kritisch ist. Außerdem sind die Keimbildnergehalte mit der Keimbildungsrate korreliert und damit für kürzere Keramisierungszeiten von Bedeutung. Höhere Gehalte als in der Summe 6 Gew. % verschlechtern die Entglasungsstabilität. Für verbesserte Entglasungsstabilität ist der SnO_2 Gehalt auf 0,6 und bevorzugt 0,4 Gew. % begrenzt.
- [0077] Als weitere Komponenten können ZnO und P_2O_5 in die Hochquarz-Mischkristalle eingebaut werden. Der ZnO -Gehalt ist wegen der Problematik der Bildung unerwünschter Kristallphasen, wie Zink-Spinell (Gahnit) bei der Keramisierung auf Werte von höchstens 3 Gew. % begrenzt. Die Zugabe an P_2O_5 kann bis zu 3 Gew. % betragen und ist bevorzugt auf 1,5 Gew. % begrenzt. Die Zugabe von P_2O_5 ist günstig für die Entglasungsstabilität, höhere Gehalte wirken sich ungünstig auf die Säurebeständigkeit der Glaskeramik aus.
- [0078] Die Zugabe der Alkalien Na_2O , K_2O und der Erdalkalien CaO , SrO , BaO sowie von B_2O_3 verbessern die Schmelzbarkeit und das Entglasungsverhalten bei der Formgebung des Glases. Die Gehalte

müssen jedoch begrenzt werden, weil diese Komponenten nicht in die Kristallphasen eingebaut werden, sondern im wesentlichen in der Restglasphase der Glaskeramik verbleiben. Zu hohe Gehalte beeinträchtigen das Kristallisationsverhalten bei der Umwandlung des kristallisierbaren Ausgangsglases in die Glaskeramik, hier insbesondere zu Lasten schneller Keramisierungsgeschwindigkeiten. Außerdem wirken sich höhere Gehalte ungünstig auf die Zeit-/Temperaturbelastbarkeit der Glaskeramik aus. Die Summe der Alkalien $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ beträgt maximal 2 Gew. % und bevorzugt maximal 1,5 Gew. %.

- [0079] Die Summe der Erdalkalien $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ soll maximal 4 Gew. % betragen.
- [0080] Die genannten Alkalien und Erdalkalien reichern sich außer in der Restglasphase zwischen den Kristallen auch an der Oberfläche der Glaskeramik an. Beim Keramisieren bildet sich eine ca. 200 bis 1500 nm dicke glasige Oberflächenschicht die nahezu frei ist von Kristallen und die an diesen Elementen angereichert und an Lithium abgereichert ist. Diese glasige Oberflächenschicht wirkt sich günstig auf die chemische Beständigkeit der Glaskeramik aus.
- [0081] Der Wassergehalt der Ausgangsgläser zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kochflächen liegt abhängig von der Wahl der Gemengerohstoffe und der Prozessbedingungen bei der Schmelze üblicherweise zwischen 0,015 und 0,06 mol/l. Dies entspricht β -OH-Werten von 0,16 bis 0,64 mm^{-1} für die kristallisierbaren Ausgangsgläser.
- [0082] Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken besitzen bevorzugt eine Zusammensetzung ohne die Läutermittel Arsen- und/oder Antimonoxid und sind damit technisch frei von diesen unter Sicherheits- und Umweltschutzaspekten nachteiligen Komponenten. Als Verunreinigung liegen diese Komponenten üblicherweise in Gehalten von weniger als 0,05 Gew. % vor.
- [0083] Die erfindungsgemäße transparente Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik, bzw der daraus hergestellte Artikel, besitzt bevorzugt eine Zusammensetzung der Glaskeramik, die in Gew. % auf Oxidbasis im

wesentlichen besteht aus:

- [0084] Li_2O 2,0 - <3,0
- [0085] $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0,1 - 1,5
- [0086] MgO 1,4 - 2,6
- [0087] $\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0 - 4
- [0088] ZnO 0 - 3
- [0089] B_2O_3 0 - 2
- [0090] Al_2O_3 19 - 23
- [0091] SiO_2 60 - 69
- [0092] TiO_2 0,5 - 2,5
- [0093] ZrO_2 0 - < 2
- [0094] P_2O_5 0 - 3
- [0095] SnO_2 0 - 0,6
- [0096] $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 3 - 6
- [0097] Nd_2O_3 0 - 0,4
- [0098] Fe_2O_3 < 0,03
- [0099] mit der Bedingung:
- [0100] $\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,5$,
- [0101] sowie gegebenenfalls ein Läutermittel, ausgewählt aus der Gruppe Sb_2O_3 , As_2O_3 in Gehalten von 0,1 bis 2 Gew. %.
- [0102] Der Begriff "im wesentlichen besteht aus" bedeutet, dass die aufgeführten Komponenten wenigstens 96% in der Regel 98% der Gesamtzusammensetzung betragen sollen. Eine Vielzahl von Elementen wie z. B. F, Cl, die Alkalien Rb, Cs oder Elemente wie Hf sind bei den großtechnisch verwendeten Gemengerohstoffen übliche Verunreinigungen. Andere Verbindungen wie z.B. solche der Elemente Ge, Seltene Erden, Bi können in geringen Anteilen zugesetzt werden.
- [0103] Mit diesen Zusammensetzungsbereichen werden günstige Eigenschaften hinsichtlich der Transmission, sowie der Schmelzbarkeit und der Entglasungsstabilität erreicht. Für eine verbesserte Schmelzbarkeit und Entglasungsstabilität soll der Gehalt der Alkalien $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ bevorzugt mindestens 0,1 Gew. % betragen.
- [0104] Für verbesserte Entglasungsstabilität ist der SnO_2 Gehalt auf 0,6 und

bevorzugt 0,4 Gew. % begrenzt.

- [0105] Bei Kaminsichtscheiben wird eine gute Durchsicht auf den Brennraum und die Flammen gewünscht. Bei Kochflächen mit farbiger Unterseitenbeschichtung soll die Farbe der Unterseitenbeschichtung nicht durch die Eigenfarbe oder einen Graustich der Glaskeramik verfälscht werden.
- [0106] Für die Anwendungen der transparente Glaskeramik ist daher eine hohe Lichttransmission (brightness) Y von mindestens 80%, bevorzugt größer als 85%, gemessen bei 4 mm Dicke mit Normlicht C, 2° gefordert. Die Bezeichnungen Lichttransmission und Helligkeit (brightness) Y entsprechen dergleichen Messgröße, gemessen nach DIN 5033.
- [0107] Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, neben der hohen Lichttransmission auch eine geringe Eigenfarbe bereitzustellen. Die transparente Glaskeramik verfügt dann bei einer Dicke von 4mm über einen Yellowness Index (gemessen nach der Norm ASTM 1925/70 (77, 85)) von weniger als 12.
- [0108] Diese Kombination von hoher Lichttransmission und geringer Eigenfarbe ist möglich mit den aufeinander abgestimmten erfindungsgemäß niedrigen Fe_2O_3 -Gehalten < 0,03 Gew. %, mit den definierten Gehalten an Keimbildnern TiO_2 , SnO_2 und ZrO_2 und durch das MgO / Li_2O Verhältnis.
- [0109] Die Eigenfarbe geht maßgebliche auf die beschriebenen Farbkomplexe zurück, an denen die für die Keimbildung notwendige Komponente, das Ti-Ion beteiligt ist.
- [0110] Um die Eigenfarbe zu verringern sind die Gehalte von Fe_2O_3 auf weniger als 0,03 Gew. % und von TiO_2 auf maximal 2,5 Gew. % begrenzt.
- [0111] Das Verhältnis der Oxide MgO/Li_2O beträgt mindestens 0,5. Es hat sich gezeigt, dass trotz der hohen MgO -Gehalte bei den niedrigen Li_2O -Gehalten die Eigenfarbe der transparenten Glaskeramik nicht wie üblich durch die hohen MgO -Gehalte beeinträchtigt wird. Dieser negative Einfluss der höheren MgO -Gehalte wird zum Beispiel in der Patentschrift US 4,438,210 beschrieben. Die Ursache für diese überraschende Beobachtung wird darin gesehen, dass wegen der niedrigen Li_2O -Gehalte größere Mengen des Mg in den Hochquarz eingebaut werden und dort

das Li substituieren. Es wird angenommen, dass die Komponente MgO nur dann schädlich für die Eigenfarbe transparenter Glaskeramiken ist, wenn sie in der Restglasphase verbleibt.

[0112] Durch die optionale Zugabe des Überfärbungsmittel Nd_2O_3 in Gehalten bis zu 0,4 Gew. % kann die Eigenfarbe verringert werden, was allerdings die Lichttransmission erniedrigt. Weitere färbende Komponenten wie z. B. CoO können in Gehalten bis zu etwa 100 ppm zur Einstellung des Farbortes zugesetzt werden.

[0113] In der Form als transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik, bzw. als daraus hergestellter Artikel, besitzt diese bevorzugt eine Lichttransmission kleiner als 5 % und eine Zusammensetzung der Glaskeramik, die in Gew. % auf Oxidbasis im wesentlichen besteht aus:

[0114] Li_2O 2,0 - <3,0

[0115] $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0,1 - 1,5

[0116] MgO 1,4 - 2,6

[0117] $\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0 - 4

[0118] ZnO 0 - 3

[0119] B_2O_3 0 - 2

[0120] Al_2O_3 19 - 23

[0121] SiO_2 60 - 69

[0122] TiO_2 2 - 6

[0123] ZrO_2 0 - < 2

[0124] P_2O_5 0 - 3

[0125] SnO_2 0 - 0,6

[0126] $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 3 - 6

[0127] V_2O_5 0,01 - 0,06,

[0128] mit der Bedingung:

[0129] $\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,5$,

[0130] sowie gegebenenfalls ein Läutermittel, ausgewählt aus der Gruppe Sb_2O_3 , As_2O_3 in Gehalten von 0,1 bis 2 Gew. %.

[0131] Zur Einstellung der auf die jeweilige Dicke des Glaskeramikartikels angepassten, erfindungsgemäßen Lichttransmission kleiner als 5 %,

gemessen mit Normlicht C, 2°, enthält die Glaskeramik als Färbemittel 0,01 - 0,06 Gew. % V_2O_5 . Die höheren TiO_2 -Gehalte von mindestens 2 Gew. % unterstützen die Farbwirkung des V_2O_5 . Als weiteres Farboxid enthält die Zusammensetzung Fe_2O_3 in Gehalten die über die übliche Verunreinigung in technischen Gemengerohstoffen von etwa 0,03 Gew. % hinausgehen und bis 0,3 Gew. % betragen können. Bei höheren Gehalten wird die Dekorierbarkeit mit hellen Farben beeinträchtigt, da sich diese verfärben.

- [0132] Auch bei diesem bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereich sollte die Bedingung $MgO/Li_2O > 0,5$ gelten. Dies stellt sicher, dass die gewünschten erfindungsgemäßen Werte für die thermische Ausdehnung erreicht werden.
- [0133] Als Hauptläutermittel wird mindestens eines aus der Gruppe SnO_2 , Sb_2O_3 oder As_2O_3 ausgewählt, in Gehalten von 0,1 bis 2 Gew. %. Bevorzugt wird für eine umweltfreundliche Läuterung weniger als 0,6 Gew. % SnO_2 eingesetzt und die Zusammensetzung ist technisch frei von Sb_2O_3 oder As_2O_3 . Für verbesserte Entglasungsstabilität ist der SnO_2 Gehalt bevorzugt auf 0,4 Gew. % begrenzt.
- [0134] Für eine wirtschaftliche Herstellung soll das kristallisierbare Ausgangsglas gut schmelzbar sein und über eine hohe Entglasungsstabilität verfügen. Hier soll die Verarbeitungstemperatur kleiner als 1320 °C und bevorzugt kleiner als 1310 °C sein. Die obere Entglasungsgrenze soll mindestens 15 °C und bevorzugt mindestens 30 °C unter der Verarbeitungstemperatur liegen. Hinsichtlich der Entglasung kritische Kristallphasen sind Mullit (Aluminiumsilikat), Baddeleyt (ZrO_2) sowie SnO_2 -enthaltene Kristallphasen. Hinsichtlich der Entglasungsstabilität sind demnach höhere Gehalte an Li_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und SnO_2 nachteilig. Um die Viskosität der Glasschmelze abzusenken hat es sich als notwendig erwiesen, den Gehalt an SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 zu verringern, während die Gehalte an Alkalien $Na_2O + K_2O$ und Erdalkalien $CaO + SrO + BaO$ bei höheren Werten gewählt werden.
- [0135] Bevorzugt besitzt die transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik, eine Lichttransmission von kleiner

als 5 % und eine Zusammensetzung in Gew. % auf Oxidbasis von:

- [0136] Li_2O 2,0 - <3,0
- [0137] Na_2O 0,1 - 1
- [0138] K_2O 0,1 - 1
- [0139] $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0,2 - 1,5
- [0140] MgO 1,5 - 2,6
- [0141] CaO 0,1 - 1
- [0142] SrO 0 - 1
- [0143] BaO 0 - 3
- [0144] $\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0,2 - 4
- [0145] ZnO 0 - 2,5
- [0146] B_2O_3 0 - 1
- [0147] Al_2O_3 19 - 23
- [0148] SiO_2 62 - 67
- [0149] TiO_2 2,5 - 6
- [0150] ZrO_2 0 - 1,6
- [0151] P_2O_5 0 - 1,5
- [0152] SnO_2 0,1 - 0,4
- [0153] $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 4,2 - 6
- [0154] V_2O_5 0,01 - 0,05
- [0155] Fe_2O_3 0,05 - 0,3,
- [0156] mit den Bedingungen:
- [0157] $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 > 2$
- [0158] $\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,5$,
- [0159] ohne die Läutermittel Arsen- und Antimonoxid.
- [0160] Die Bedingung $\text{MgO}/\text{Li}_2\text{O} > 0,5$ stellt sicher, dass die gewünschten erfindungsgemäßen Werte für die thermische Ausdehnung erreicht werden.
- [0161] Für die Einstellung der Lichttransmission von weniger als 5% gemessen mit Normlicht C, 2°, angepasst auf die Dicke der Glaskeramik, bzw. des daraus hergestellten Artikels wird eine Kombination der Farboxide V_2O_5 und Fe_2O_3 verwendet. Die Menge des Fe_2O_3 soll mindestens doppelt so groß sein wie die des V_2O_5 . Die Komponente Fe_2O_3 ist als Rohstoff

kostengünstiger und umweltfreundlicher. Außerdem unterstützt Fe_2O_3 die Läuterung der Glasschmelze. Höhere Mengen als 0,3 Gew. % sind ungünstig für die Dekorierbarkeit mit hellen Farben, da sich diese verfärben.

- [0162] Bevorzugt wird für eine umweltfreundliche Läuterung 0,1 bis 0,4 Gew. % SnO_2 eingesetzt und die Zusammensetzung ist technisch frei von Sb_2O_3 oder As_2O_3 .
- [0163] Die bevorzugte Geometrie für die transparente oder transparent eingefärbte Glaskeramik, bzw. die daraus hergestellten Artikel, ist plattenförmig mit Dicken von 2,5 bis 14 mm, weil sich für diese Form wichtige Anwendungen wie z. B. als Kaminsichtscheibe, Brandschutzverglasung, Displayscheibe, Kochfläche, sowie als Sicherheitsverglasung mit mechanischer oder ballistischer Schutzwirkung erschließen. Bei geringeren Dicken wird die Festigkeit beeinträchtigt, höhere Dicken sind aufgrund des höheren Materialbedarfs weniger wirtschaftlich. Bis auf die Anwendung als Sicherheitsglas, bei der es auf hohe Festigkeiten ankommt, wird die Dicke daher in der Regel unter 6 mm gewählt.
- [0164] Geeignete Formgebungsverfahren für die benötigte plattenförmige Geometrie sind Walzen und Floaten.
- [0165] Die Glaskeramikplatte kann dabei nicht nur eben ausgeformt sein, sondern auch dreidimensional verformte, wie z. B. abgekantete, gewinkelte oder gewölbte Platten können verwendet werden. Die Platten können rechtwinklig oder in anderen Formen vorliegen sowie neben ebenen Bereichen dreidimensional verformte Bereiche wie z.B. Woks oder eingewalzte Stege enthalten. Die geometrischen Verformungen der Platten werden bei der Heißformgebung, wie z. B. durch strukturierte Formgebungswalzen oder durch nachgelagerte Heißformgebung an den Ausgangsgläsern wie z. B. durch Brenner oder durch Schwerkraftsenken beim Keramisieren mit unterstützenden keramischen Formen vorgenommen.
- [0166] Die transparente oder transparent eingefärbte Glaskeramikplatte ist bevorzugt ganz oder teilflächig mit einer anorganischen Dekorierung

beschichtet.

- [0167] Bevorzugt wird eine anorganische Dekorfarbe mit einer vergleichsweise niedrigen thermischen Ausdehnung verwendet. Die Dekorfarbe wird so gewählt, dass die Differenz der thermischen Ausdehnung zur Glaskeramikplatte, gemessen zwischen Raumtemperatur und 300 °C, weniger als $4 \cdot 10^{-6}/K$ beträgt. Dies wird durch die erfindungsgemäß höhere Ausdehnung der Glaskeramik erleichtert und führt zu niedrigeren Spannungen zwischen Dekorschicht und Substrat. Für die umweltfreundliche Dekorierung mit anorganischen Farben wird bevorzugt eine Zusammensetzung gewählt, die technisch frei ist von Blei, Cadmium, Quecksilber, sechswertigem Chrom und deren Verbindungen.
- [0168] Beispiele für Dekorierungen sind der umlaufende Rahmen bei Kaminscheiben aus transparenten Glaskeramikplatten. Bei Kochflächen gibt es vielfältige Dekorierungen aus Gründen des Designs oder technischer Art, z. B. für Kochzonen-Markierungen.
- [0169] Üblicherweise wird die Schichtdicke der Dekorierung nach Einbrand auf 2 – 5 µm begrenzt, um die Mindestfestigkeiten für die meisten Anforderungen von größer als 30 MPa zu erreichen. Mit der erfindungsgemäßen Glaskeramik lassen sich bei den üblichen Schichtdicken der Dekorierung von mindestens 3 µm höhere Biegezugfestigkeiten als üblich von größer als 50 MPa und sogar größer als 60 MPa erzielen.
- [0170] Durch die erfindungsgemäß höhere thermische Ausdehnung der Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als Hauptkristallphase sind die einsetzbaren Dicken der Dekorschicht erhöht. Dies gilt insbesondere wenn die bisher üblichen Spezifikationen für die Biegezugfestigkeit beibehalten werden. Die Dicke der Dekorierung ist größer als 5 µm, bevorzugt größer als 6 µm, wobei die Mindestfestigkeit von 35 MPa erreicht wird. Dies ermöglicht Dekorschichten mit erhöhter farblicher Deckkraft und erweitert insgesamt die gestalterischen Möglichkeiten beim Design.
- [0171] Kochflächen aus transparent eingefärbter Glaskeramik mit schwarzem Erscheinungsbild in Aufsicht lassen sich aufgrund der höheren

Schichtdicke des Dekors mit intensiveren Farbtönen dekorieren. Die Dekorfarben sind farbtreuer und werden weniger durch das durchscheinende schwarze Substrat verfälscht. Generell ist der farbliche Bereich, der sich beim Design darstellen lässt damit erweitert.

- [0172] Bei transparenten Glaskeramiken ist es durch die höhere Schichtdicke möglich, Dekorbeschichtungen mit verbesserter Blickdichtheit zu erzeugen.
- [0173] Die transparente oder transparent eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramikplatte ist bevorzugt als Kochfläche ausgebildet, weil hier die Vorteile der angepassten thermischen Ausdehnung bei der Dekoration, wie beschrieben, besonders zum Tragen kommen.
- [0174] Wenn die Kochfläche aus einer transparenten eingefärbten Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramikplatte besteht, soll sie über eine Lichttransmission von 0,5 bis 2,5 % verfügen. Um die störende Durchsicht auf die technischen Bauelemente unter der Glaskeramik-Kochfläche zu verhindern, ist die Lichttransmission auf Werte kleiner als 2,5 % begrenzt. Mit dieser Begrenzung wird auch das gewünschte schwarze Erscheinungsbild in Aufsicht gewährleistet. Andererseits ist für die Anzeigefähigkeit eine Lichttransmission von mindestens 0,5 % erforderlich, da die leuchtenden Anzeigen meist aus Leuchtdioden unterhalb der Kochplatte eingebaut werden. Diese Werte sind unabhängig von der Dicke der Glaskeramikplatte, die üblicherweise 2,5 bis 6 mm beträgt. Bei geringeren Dicken wird die Festigkeit beeinträchtigt, höhere Dicken sind aufgrund des höheren Materialbedarfs weniger wirtschaftlich.
- [0175] Um die Anzeige mit den üblichen roten und anderen Farbanzeigen zu ermöglichen soll die Transmission im Bereich des sichtbaren Lichtes für den gesamten Wellenlängenbereich ab 450 nm größer als 0,1 % sein. Dieser Transmissionswert von 0,1 % wird bei den handelsüblichen Glaskeramik- Kochflächen für Wellenlängen unterhalb 550 nm unterschritten. Die üblichen roten Leuchtdioden strahlen bei Wellenlängen um 630 nm. Durch die starke Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes unterhalb 550 nm, die kleiner ist als 0,1%, geht jedoch die

Anzeigefähigkeit für andersfarbige Anzeigen verloren. Dies gilt speziell für die Anzeige mit handelsüblichen blauen und grünen Leuchtdioden.

- [0176] Wenn die Kochfläche über eine Formgebung mit Walzen hergestellt wird, ist die Unterseite meist mit Noppen versehen um sie vor festigkeiterniedrigenden Verletzungen bei der Herstellung zu schützen. Oft wird der Bereich der farbigen Anzeigen mit transparentem organischen Polymer geglättet um eine optische Verzerrung durch die Noppen zu vermeiden. Bei Kochflächen mit glatter Unterseite, ohne Noppen sind farbigen Anzeigen unverzerrt und heller wahrnehmbar.
- [0177] Bevorzugt ist die Transmission der Kochfläche auf Werte von:
- [0178] > 0,15 % bei 450 nm,
- [0179] > 0,15 % bei 500 nm,
- [0180] > 0,25 % bei 550 nm,
- [0181] 2 – 12 % bei 630nm
- [0182] und eine Lichttransmission im Sichtbaren von 0,7 – 2,5 % eingestellt.
- [0183] Bei diesen Werten ist die farbliche Anzeigefähigkeit weiter verbessert und die unterschiedlichen Forderungen an den Transmissionsverlauf werden weiter optimiert. Eine besonders gute Abdeckung der technischen Einbauten unterhalb der Kochflächen-Glaskeramik und eine besonders ästhetisches schwarzes Aussehen in Auflicht wird erreicht, wenn die Lichttransmission weniger als 1,7 % beträgt. Transmissionswerte der Kochfläche bei 630 nm von 2 bis 12 % entsprechen den Toleranzwerten handelsüblicher Kochflächen. Es ist vorteilhaft diese gebräuchlichen Werte einzustellen, damit das Erscheinungsbild der gebräuchlichen roten LED-Anzeigen auch bei der erfindungsgemäßen Kochfläche unverändert ist.
- [0184] Neben dem Farboxid V_2O_5 in Gehalten von 0,01 bis 0,06 Gew. % können auch weitere färbende Komponenten wie z.B. Chrom-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Selen-, Selten Erd-, Molybdän- oder Sulfidverbindungen eingesetzt werden, um die Färbung zu unterstützen. So eignet sich beispielsweise der Zusatz von CoO und NiO, um speziell die Anzeige mit blauen LED zu optimieren. Der Gehalt der färbenden Zusätze ist auf Mengen von maximal etwa 2 Gew. %, bevorzugt weniger als 1 Gew. %

begrenzt, weil diese Verbindungen in der Regel die Transmission im Sichtbaren und im Infraroten absenken. Außerdem können diese größtenteils polyvalenten Verbindungen die Einfärbung des V_2O_5 über Redox-Reaktionen stören und die Einstellung der erfindungsgemäßen Transmissionswerte erschweren.

- [0185] Durch Zusatz von Reduktionsmitteln in pulveriger und/oder flüssiger Form zum Ausgangsgemenge kann die Färbewirkung des V_2O_5 verstärkt werden. Dafür eignen sich Metalle, Kohlenstoff und/oder aufoxidierbare Kohlenstoff- bzw. Metallverbindungen wie z.B. Al- oder Si-Pulver, Zucker, Holzkohle, SiC, TiC, MgS, ZnS. Auch gasförmige Reduktionsmittel wie z.B. Formiergas sind geeignet.
- [0186] Bevorzugt werden dann weniger als 0,03 Gew. % V_2O_5 benötigt. Da Vanadiumoxid ein kostspieliger Rohstoff ist, ist es wirtschaftlich vorteilhaft, den Gehalt zu minimieren.
- [0187] Vorzugsweise sind unter der erfindungsgemäßen Kochfläche mit verbesserter farbiger Anzeigefähigkeit anstelle oder in Ergänzung zu den üblichen roten Anzeigen eine oder mehrere andersfarbige Anzeigen wie blaue, grüne, gelbe, orange oder weiße angeordnet. Aufgrund des Transmissionsverlaufs sind blaue oder weiße Anzeigen besonders bevorzugt. Die farbigen Anzeigen bestehen aus Licht emittierenden elektronische Bauteilen, meist aus Leuchtdioden. Es sind alle Formen von Anzeigen, punktuelle wie flächige möglich. Aufgrund des gleichmäßigen spektralen Verlaufs der Transmission im Sichtbaren können erstmalig auch farbige Displays oder Bildschirme dargestellt werden.
- [0188] Die Beheizung der Kochfläche erfolgt bevorzugt mit Gasbrennern oder induktiv. Die mit der erfindungsgemäßen thermischen Ausdehnung zusammenhängende Temperaturunterschiedsfestigkeit der Kochfläche beträgt dabei weniger als 600 °C. Dies ist für die genannten Beheizungsarten ausreichend und die Vorteile aufgrund der angepassten thermischen Ausdehnung bleiben gewahrt.
- [0189] Die vorliegende Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht.

- [0190] Für einige Ausführungsbeispiele sind in Tabelle 1 Zusammensetzungen und Eigenschaften der kristallisierbaren Ausgangsgläser für transparente Glaskeramiken aufgeführt. Dabei handelt es sich bei den Gläsern 1 bis 3 um erfindungsgemäße Gläser und bei dem Glas 4 um ein Vergleichsglas außerhalb der vorliegenden Erfindung. Tabelle 2 zeigt Zusammensetzungen und Eigenschaften kristallisierbarer Ausgangsgläser für transparente eingefärbte Glaskeramiken. Dabei handelt es sich bei den Gläsern 5 bis 11 um erfindungsgemäße Gläser und bei dem Glas 12 um ein Vergleichsglas außerhalb der vorliegenden Erfindung. Aufgrund von typischen Verunreinigungen in den verwendeten großtechnischen Gemengerohstoffen addieren sich die Zusammensetzungen nicht genau zu 100 Gew. %. Typische Verunreinigungen, auch wenn nicht absichtlich in die Zusammensetzung eingeführt sind F, Cl, B, P, Rb, Cs, Hf oder Sr, die üblicherweise weniger als 0,05 Gew. % betragen. Sie werden oft über die Rohstoffe für die verwandten Komponenten eingeschleppt, so z.B. Rb und Cs über die Na-, bzw. K- Rohstoffe, oder Sr über den Ba-Rohstoff.
- [0191] In Tabelle 1 und 2 sind auch die Eigenschaften im glasigen Zustand, wie z.B.: Transformationstemperatur T_g , Verarbeitungstemperatur V_A , Entglasungstemperatur, sowie die Dichte aufgeführt. Zur Messung der Entglasungstemperatur werden die Gläser in Pt/Rh10-Tiegeln aufgeschmolzen. Anschließend werden die Tiegel für 5 Stunden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Verarbeitungstemperatur gehalten. Die oberste Temperatur bei der die ersten Kristalle an der Kontaktfläche der Glasschmelze zur Tiegelwand auftreten bestimmt die Entglasungstemperatur.
- [0192] Der Wassergehalt der Gläser beträgt 0,03-0,05 mol/l, entsprechend β_{OH} -Werten von 0,32 bis 0,53 mm^{-1} .
- [0193] Die Ausgangsgläser von Tabelle 1 und 2 wurden aus in der Glasindustrie üblichen Rohstoffen bei Temperaturen von ca. 1620°C, 4 Stunden eingeschmolzen. Nach dem Einschmelzen des Gemenges in Tiegeln aus gesintertem Kieselglas wurden die Schmelzen in Pt/Rh-Tiegel mit Innentiegel aus Kieselglas umgegossen und bei Temperaturen von 1550°C, 30 Minuten durch Rühren homogenisiert. Nach dieser

Homogenisierung wurden die Gläser für 2 Stunden bei 1640°C geläutert. Anschließend wurden Stücke von ca. 140x140x30 mm³ Größe gegossen und in einem Kühllofen, beginnend ab 660°C auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Gussstücke wurden in die für die Untersuchungen und für die Keramisierung benötigten Größen unterteilt.

- [0194] Die Tabellen 3 und 4 zeigen die Keramisierungsbedingungen und Eigenschaften der erhaltenen Glaskeramiken. Dabei erfolgten die Keramisierungen mit den folgenden Temperaturprogrammen. Bis zu einer Temperatur von 680 °C wird mit der höchsten Aufheizgeschwindigkeit, die im Keramisierungsofen möglich ist, ca. 20 °C/min aufgeheizt. Der Temperaturbereich von 680 bis 800 °C ist für die Keimbildung wichtig. Die Temperaturerhöhung wird in diesem Bereich so an die jeweilige Zusammensetzung angepasst, dass eine Lichtstreuung durch zu große Kristallite vermieden wird. Oberhalb von 800 °C erfolgt die Kristallisation der gewünschten Hochquarz-Mischkristallphase. Bei den Keramisierungsprogrammen 1 und 2 wird im Bereich der Keimbildung bei der Temperatur T_{KB} eine Haltezeit t_{KB} eingeführt. Ebenso wird die maximale Temperatur T_{max} und Haltezeit t_{max} individuell an die Zusammensetzung angepasst. Die Werte sind in den Tabellen angegeben.
- [0195] Keramisierungsprogramm 1:
- [0196] a) schnelles Aufheizen von Raumtemperatur auf 680 °C,
- [0197] b) Temperaturerhöhung von 680 °C auf Keimbildungstemperatur T_{KB} mit einer Heizrate von 5 °C/min, Haltezeit t_{KB} von 30 min bei T_{KB} , weiteres Aufheizen mit 2,5 °C/min auf 800 °C,
- [0198] c) Temperaturerhöhung von 800 °C auf Maximaltemperatur T_{max} mit einer Heizrate von 2,5 °C/min, Haltezeit t_{max} von 15 min bei T_{max} ,
- [0199] d) Abkühlen auf 600 °C mit 4 °C/min, dann schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur.
- [0200] Keramisierungsprogramm 2:
- [0201] a) schnelles Aufheizen von Raumtemperatur auf 680 °C,
- [0202] b) Temperaturerhöhung von 680 °C auf Keimbildungstemperatur T_{KB} mit einer Heizrate von 10 °C/min, Haltezeit t_{KB} von 15 Minuten bei T_{KB} ,

- weiteres Aufheizen mit 10 °C/min auf 800 °C,
- [0203] c) Temperaturerhöhung von 800 °C auf Maximaltemperatur T_{\max} mit einer Heizrate von 10 °C/min, Haltezeit t_{\max} von 15 min bei T_{\max} ,
- [0204] d) Abkühlen auf 800 °C mit 10 °C/min, dann schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur.
- [0205] Keramisierungsprogramm 3:
- [0206] a) schnelles Aufheizen von Raumtemperatur auf 680 °C,
- [0207] b) Temperaturerhöhung von 680 °C auf 730 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min, weiteres Aufheizen mit 5,2 °C/min auf 800 °C,
- [0208] c) Temperaturerhöhung von 800 °C auf Maximaltemperatur T_{\max} von 920 °C mit einer Heizrate von 6 °C/min, Haltezeit t_{\max} von 6 min bei T_{\max} ,
- [0209] d) Abkühlen auf 800 °C mit 4 °C/min, dann schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur.
- [0210] Keramisierungsprogramm 4:
- [0211] a) schnelles Aufheizen von Raumtemperatur auf 680 °C
- [0212] b) Temperaturerhöhung von 680 °C auf 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min
- [0213] c) Temperaturerhöhung von 800 °C auf Maximaltemperatur T_{\max} mit einer Heizrate von 10°C/min, Haltezeit t_{\max} von 15 Minuten bei T_{\max}
- [0214] d) Abkühlen auf 800 °C mit 10 °C/min, dann schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur.
- [0215] Die Beispiele 4 und 13 in Tabelle 3 und 4 sind Vergleichsglaskeramiken außerhalb der Erfindung, die aus den aufgeführten kristallisierbaren Vergleichsgläsern 4 und 12 hergestellt wurden. Es sind die thermische Ausdehnung zwischen 20 und 500°C sowie zwischen 20 und 700°C und der mittels Röntgenbeugung gemessene Phasengehalt der Hauptkristallphase, bestehend aus Hochquarz-Mischkristallen, sowie die mittlere Kristallitgröße aufgezeigt.
- [0216] Die Transmissionsmessungen wurden an polierten Platten der angegebenen Dicke mit Normlicht C, 2°, durchgeführt. Bei den Messungen an den transparenten bzw. transparenten eingefärbten Glaskeramiken (Tabelle 3 bzw. Tabelle 4) sind die Transmissionswerte bei ausgewählten Wellenlängen sowie die Helligkeit (brightness) Y bzw. Lichttransmission

nach DIN 5033 angegeben.

- [0217] Die Eigenfarbe der transparenten Glaskeramiken in Tabelle 3 ist durch den Yellowness-Index nach Norm ASTM 1925/70 (77, 85) charakterisiert.
- [0218] In weiteren Beispielen 14 bis 25 (Tabelle 5) wurden aus den kristallisierbaren Ausgangsgläsern Platten der Abmessung 50 x 50 x 3 mm präpariert. Die Flächen der Platten sind poliert.
- [0219] Die Platten wurden mittels Siebdruck vollflächig in verschiedenen Schichtdicken dekoriert. Zu Vergleichszwecken blieben einige Platten undekoriert. Beim Siebdruck wurden in bekannter Weise Siebdruckpasten aus anorganischen Pulvern hergestellt. Dazu wurde zunächst ein Pulver in einer mittleren Korngröße von ca. 2 µm aus einem niedrig schmelzenden Glas mit einer Zusammensetzung entsprechend der DE 19721737 C1 hergestellt. Dieses wurde mit 20 % eines Weiß- oder Schwarzpigmentes vermischt und unter Zusatz von Siebdrucköl auf Fichtenölbasis zu einer Siebdruckpaste verarbeitet. Durch Variation der Siebdruckparameter wurden unterschiedliche Schichtdicken der Dekoration eingestellt. Der Dekoreinbrand der bedruckten Prüfmuster wurde in einem Laborofen vorgenommen. Dabei wurde auch die Keramisierung der kristallisierbaren Ausgangsgläser in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als Hauptkristallphase durchgeführt. Die Tabelle 5 zeigt die verwendeten Einbrand- und Keramisierungsprogramme sowie die erhaltenen Eigenschaften als Funktion der Schichtdicke.
- [0220] Die Schichtdicke wurde nach dem Einbrand mit einem Profilometer mit Diamantspitze Bezeichnung Alphastep der Firma Tencor bestimmt. Die Biegezugfestigkeit wurde nach der Doppelringmethode (DIN EN1288-5) gemessen.
- [0221] Bei den Beispielen 15 bis 17 und den Vergleichsbeispielen 19 bis 21 wurden Gläser, die zu transparent schwarz eingefärbten Glaskeramiken kristallisierbar sind dekoriert. Die Beispiele 14 und 18 sind die undekorierten Referenzplatten. Die Platten sind in gleicher Weise präpariert. Die Vergleichsbeispiele 18 bis 21 sind aus einem weiteren kristallisierbaren Vergleichsglas Nr. 13 hergestellt. Dessen Zusammensetzung ist in der DE 10 2008 050 263 A1, Tabelle 1, Glas

Nr.13 offenbart und führt zu einer Glaskeramik mit einer niedrigen thermischen Ausdehnung von $-0,14 \cdot 10^{-6}/K$, außerhalb der vorliegenden Erfindung.

- [0222] Die anorganische Dekorierung enthält als Pigment ein handelsübliches TiO_2 -Weißpigment. Die farbliche Deckkraft und Farbintensität der dekorierten Bereiche in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Dekors und im Vergleich zu der undekorierten Referenz wurde über Remission und Messung der Lichttransmission in Durchlicht mit Normlicht $C/2^\circ$ bestimmt. Die Werte sind für das Lab- und das CIE-Farbsystem angegeben. Die vorteilhafte Wirkung höherer Schichtdicken ist aus den Werten erkennbar. Bei den Vergleichsbeispielen ist der stärkere Abfall der Biegezugfestigkeiten der dekorierten Platten erkennbar.
- [0223] Abhängig von der Schichtdicke wurde auch das entstehende Rissnetzwerk nach Häufigkeit (Abstand der Risse) und Tiefe der Risse mit einem Lichtmikroskop bewertet. Hierbei bedeutet 5 ein sehr dichtes tiefgehendes Rissnetzwerk, was auf hohe Spannungen zwischen Dekorschicht und Glaskeramiksustrat schließen lässt und 0 bedeutet keine mikroskopisch erkennbare Risse. Die dekorierten Vergleichsbeispiele weisen ein stärkeres Rissnetzwerk auf.
- [0224] Die Deckkraft der schwarz dekorierten transparenten Glaskeramiken, Beispiele 23 bis 25 wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke durch Messung der Lichttransmission in Durchlicht im dekorierten Bereich durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden sowohl die Biegezugfestigkeit als auch die Lichttransmission an undekorierten Vergleichsmustern gleicher Dicke durchgeführt (Beispiel 22). Die vorteilhafte Wirkung höherer Schichtdicken des Dekors für die farbliche Deckkraft ist erkennbar.
- [0225]

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Eigenschaften erfindungsgemäßer Ausgangsgläser und Vergleichsglas 4 für transparente Glaskeramiken

Glas Nr.	1	2	3	4
<u>Zusammensetzungen in Gew. % auf Oxidbasis</u>				
Al ₂ O ₃	19,9	20,7	21,1	20,0
As ₂ O ₃	0,75	-	-	0,81
BaO	0,84	2,26	-	0,82
CaO	-	0,43	0,20	-
K ₂ O	0,19	0,25	0,10	0,18
Li ₂ O	2,79	2,87	2,66	3,71
MgO	2,24	1,56	2,40	1,04
Na ₂ O	0,14	0,56	0,40	0,14
P ₂ O ₅	0,03	-	0,03	0,03
SiO ₂	67,3	65,1	67,2	67,5
SnO ₂	-	0,23	0,19	-
SrO				
TiO ₂	2,41	3,14	2,19	2,38
ZnO	1,53	1,38	1,64	1,53
ZrO ₂	1,82	1,40	1,82	1,82
Nd ₂ O ₃	-	-	0,016	-
Fe ₂ O ₃	0,017	0,090	0,012	0,016
Verhältnis MgO/Li ₂ O	0,80	0,54	0,90	0,28
Tg	694	684	704	683
VA	1320	1309	1315	1325
Dichte	2,464	2,490	2,457	2,449
Entglasungstemp	1285	1260	1340	1300

[0226]

Tabelle 2: Zusammensetzungen und Eigenschaften erfindungsgemäßer Ausgangsgläser und Vergleichsglas 12 für transparente eingefärbte Glaskeramiken

Glas Nr.	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Zusammensetzungen in Gew. % auf Oxidbasis</i>								
Al ₂ O ₃	20,6	20,6	19,8	19,5	18,0	18,5	19,8	20,9
BaO	2,20	2,20	2,02	2,28	1,42	1,45	1,94	2,28
B ₂ O ₃	-	-	-	-	0,94	-	-	-
CaO	0,43	0,43	0,67	0,66	3,02	2,04	0,70	0,42
K ₂ O	0,21	0,21	0,22	0,22	0,21	0,22	0,22	0,23
Li ₂ O	2,85	2,12	2,66	2,58	2,58	2,72	2,70	3,70
MgO	1,57	2,44	1,75	1,60	1,63	1,65	1,74	0,37
Na ₂ O	0,55	0,54	0,50	0,59	0,53	0,56	0,49	0,59
P ₂ O ₅	0,06	-	0,06	0,06	-	-	0,07	0,07
SiO ₂	65,2	65,1	65,4	65,6	65,1	66,1	65,2	65,1
SnO ₂	0,23	0,23	0,25	0,25	0,24	0,25	0,25	0,24
TiO ₂	3,13	3,15	3,25	3,40	3,29	3,36	5,07	3,10
ZnO	1,40	1,42	1,69	1,57	1,38	1,41	1,62	1,50
ZrO ₂	1,39	1,39	1,55	1,51	1,44	1,51	-	1,36
Fe ₂ O ₃	0,092	0,091	0,087	0,087	0,092	0,095	0,093	0,080
CoO	-	-	-	-	-	-	-	0,003
MnO ₂	-	-	0,020	0,020	-	-	-	-
V ₂ O ₅	0,027	0,026	0,027	0,027	0,024	0,025	0,019	0,024
Verhältnis MgO/Li ₂ O	0,55	1,15	0,66	0,62	0,63	0,61	0,64	0,10
Tg	682	700	679	685	654	672	671	670
V _A	1304	1306	1303	1315	1269	1298	1296	1305
Dichte	2,489	2,495	2,496	2,492	2,493	2,493	2,485	2,479
Entglasungstemp	1285	1320	1245	1270	1215	1245	1265	1235

[0227]

Tabelle 3: Keramisierungsbedingungen und Eigenschaften erfindungsgemäßer transparenter Glaskeramiken, Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsglaskeramik, Beispiel 4

Beispiel Nr	1	2	3	4
Glas Nr.	1	2	3	4
Keramisierungsprogramm	1	2	1	1
Keimbildung				
TKB °C	770	790	765	765
tKB min	30	15	30	30
T max °C	905	903	898	898
t max min	15	15	15	15
Eigenschaften keramisiert:				
Thermische Ausdehnung				
$\alpha_{20/500}$ 10 ⁻⁶ /K	1,0	1,2	1,1	-0,1
$\alpha_{20/700}$ 10 ⁻⁶ /K	1,0	1,3	1,1	-0,03
Transmission Normlicht C, 2°				
Dicke mm	4	4	4	4
400 nm %	68,7	20,0	58,0	68,0
450 nm %	81,9	51,9	77,2	81,9
500 nm %	85,5	61,1	82,0	85,5
600 nm %	89,1	74,6	86,3	89,3
700 nm %	90,3	82,9	88,8	90,5
1600 nm %	88,5	73,3	88,9	89,0
Lichttransmission Y %	87,6	68,8	84,3	87,8
Yellowness Index	8,0	31,4	10,4	8,2
HQz-Phasegehalt %	70	63	72	71
mittlere Kristallitgröße nm	46	51	52	34

[0228]

Tabelle 4: Keramisierungsbedingungen und Eigenschaften erfindungsgemäßer transparent eingefärbter Glaskeramiken, Beispiele 5 bis 12 und Vergleichsglaskeramik, Beispiel 13

Beispiel Nr	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Glas Nr.	5	6	7	7	8	9	10	11	12
Keramisierungsprogramm	1	1	3	4	4	4	4	4	4
Keimbildung									
TKB	775	775							
tKB	30	30							
T max	899	911	920	900	900	850	870	900	900
t max	15	15	6	15	15	15	15	15	15
Eigenschaften keramisiert:									
Thermische Ausdehnung									
$\alpha_{20/500}$	1,3	2,0	1,4	1,4	1,4	1,7	1,5	1,4	-
$\alpha_{20/700}$	1,3	2,0	1,4	1,4	1,5	2,0	1,6	1,5	0,18
Transmission Normlicht C, 2°									
Dicke	4	4	3	3	3	3	3	3	4
400 nm	0,3	0,3	0,6	0,5	0,6	0,01	0,2	0,05	0,3
450 nm	0,4	0,4	0,9	0,7	0,75	0,05	0,6	0,3	0,3
500 nm	0,4	0,4	0,9	0,7	0,7	0,1	0,6	0,4	0,3
550 nm	0,8	0,9	1,7	1,3	1,3	0,4	1,0	0,9	0,7
630 nm	5,1	5,2	7,4	6,4	6,4	2,0	4,0	3,8	4,5
700 nm	17,9	18,0	21,4	19,6	19,7	6,8	12,0	10,8	16,7
1600 nm	73,5	72,4	77,8	77,6	81,3	60,4	71,8	75,5	76,7
Lichttransmission Y	1,6	1,6	2,6	2,1	2,2	0,6	1,5	1,4	1,3
HQZ-Phasengehalt	63	57	62	62	55	48	58	69	62
mittlere Kristallgröße	50	63	69	65	68	120	95	61	44

[0229]

Tabelle 5: Eigenschaften undekoriertes und dekoriertes Glaskeramikplatten (Dicke 3 mm) und Vergleichsbeispiele 18 bis 21

Beispiel Nr.	Glas Nr.	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Dekor	Dekor-Schichtdicke	Glassfluss / 20 % TiO ₂ Weißpigment			Glassfluss / 20 % TiO ₂ Weißpigment			Glassfluss / 20 % TiO ₂ Weißpigment			Glassfluss / 20 % TiO ₂ Schwarzpigment		
		undek	2,3	5,0	7,7	undek	2,5	5,4	8,0	undek	3,2	5,5	7,8
Keramisierung und Dekoreinbrand, Programm		3	3	3	3	3	3	3	3	1	1	1	1
Keimbildung													
T_{KB}													
t_{KB}													
T_{max}		920	920	920	920	920	920	920	920	900	900	900	900
t_{max}		6	6	6	6	6	6	6	6	15	15	15	15
Beurteilung Rissnetzwerk		-	1	1-2	3	-	1-2	3	5	-	-	-	-
Biegezugfestigkeit (MPa)		125	62	41	35	149	35	30	< 30	169	75	53	49
Remission													
Normlicht C/2° (mit Dekor)													
Lab L*		25,0	61,6	73,9	79,6	24,4	61,8	74,3	80,4	-	-	-	-
CIE Y		4,4	30,0	46,6	56,1	4,2	30,2	47,1	57,5	-	-	-	-
Lichttransmission Durchlicht													
Normlicht C/2° (mit Dekor)													
Lab L*		16,6	6,0	4,4	3,5	21,5	8,7	6,1	5,2	94,2	58,7	37,7	21,7
CIE Y		2,2	0,7	0,5	0,4	3,4	1,0	0,7	0,6	85,8	26,7	9,9	3,4

Ansprüche

1. Transparente oder transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat (LAS)-Glaskeramik mit angepasster thermischer Ausdehnung bestehend aus einer Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaskeramik als Hauptbestandteile enthält (in Gew. % auf Oxidbasis):
Li₂O 2,0 - < 3,0
MgO 1,4 - 3
Al₂O₃ 19 - 23
SiO₂ 60 - 69
TiO₂ 0,5 - 6,0
ZrO₂ 0 - < 2,0
SnO₂ 0 - 0,6
und eine thermische Ausdehnung zwischen Raumtemperatur und 700°C von 1,0 bis $2,5 \cdot 10^{-6}/K$, bevorzugt 1,3 bis $1,8 \cdot 10^{-6}/K$ aufweist.
2. Transparente oder transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung die als Hauptbestandteile die Komponenten enthält (in Gew. % auf Oxidbasis):
Li₂O 2,0 - < 3,0
 ΣNa_2O+K_2O 0 - 2
MgO 1,4 - 3
 $\Sigma CaO+SrO+BaO$ 0 - 4
ZnO 0 - 3
Al₂O₃ 19 - 23
SiO₂ 60 - 69
TiO₂ 0,5 - 6,0
ZrO₂ 0 - < 2,0
SnO₂ 0 - 0,6
 $\Sigma TiO_2+ZrO_2+SnO_2$ 3 - 6
P₂O₅ 0 - 3

mit der Bedingung:

$\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,4$

sowie gegebenenfalls ein Läutermittel, ausgewählt aus der Gruppe Sb_2O_3 , As_2O_3 in Gehalten von 0,1 bis 2 Gew. %.

3. Transparente oder transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaskeramik bis auf unvermeidliche Spuren keines der chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid enthält.
4. Transparente Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Lichttransmission größer als 80 % und eine Zusammensetzung, die (in Gew. % auf Oxidbasis) im wesentlichen besteht aus,
 - Li_2O 2,0 - <3,0
 - $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0,1 - 1,5
 - MgO 1,4 - 2,6
 - $\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0 - 4
 - ZnO 0 - 3
 - B_2O_3 0 - 2
 - Al_2O_3 19 - 23
 - SiO_2 60 - 69
 - TiO_2 0,5 - 2,5
 - ZrO_2 0 - < 2
 - P_2O_5 0 - 3
 - SnO_2 0 - 0,6
 - $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 3 - 6
 - Nd_2O_3 0 - 0,4
 - Fe_2O_3 < 0,03mit der Bedingung:

$\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,5$,

sowie gegebenenfalls ein Läutermittel, ausgewählt aus der Gruppe Sb_2O_3 , As_2O_3 in Gehalten von 0,1 bis 2 Gew. %.

5. Transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Lichttransmission kleiner als 5 % und eine Zusammensetzung, die (in Gew. % auf Oxidbasis) im wesentlichen besteht aus

Li_2O 2,0 - <3,0

$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0,1 - 1,5

MgO 1,4 - 2,6

$\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0 - 4

ZnO 0 - 3

B_2O_3 0 - 2

Al_2O_3 19 - 23

SiO_2 60 - 69

TiO_2 2 - 6

ZrO_2 0 - < 2

P_2O_5 0 - 3

SnO_2 0 - 0,6

$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 3 - 6

V_2O_5 0,01 - 0,06

mit der Bedingung:

$\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,5$,

sowie gegebenenfalls ein Läutermittel, ausgewählt aus der Gruppe Sb_2O_3 , As_2O_3 in Gehalten von 0,1 bis 2 Gew. %.

6. Transparente eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch gute Schmelzbarkeit und Entglasungsstabilität des kristallisierbaren Ausgangsglases mit einer Verarbeitungstemperatur V_A kleiner als 1320°C , eine obere Entglasungsgrenze mindestens 15°C unter V_A , eine Lichttransmission von kleiner 5 % und eine Zusammensetzung der

40/42

Glaskeramik (in Gew. % auf Oxidbasis) von:

Li_2O 2,0 - <3,0

Na_2O 0,1 - 1

K_2O 0,1 - 1

$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0,2 - 1,5

MgO 1,5 - 2,6

CaO 0,1 - 1

SrO 0 - 1

BaO 0 - 3

$\Sigma \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ 0,2 - 4

ZnO 0 - 2,5

B_2O_3 0 - 1

Al_2O_3 19 - 23

SiO_2 62 - 67

TiO_2 2,5 - 6

ZrO_2 0 - 1,6

P_2O_5 0 - 1,5

SnO_2 0,1 - 0,4

$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ 4,2 - 6

V_2O_5 0,01 - 0,05

Fe_2O_3 0,05 - 0,3,

mit den Bedingungen:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 > 2,$

$\text{MgO} / \text{Li}_2\text{O} > 0,5,$

ohne die Läutermittel Arsen- und Antimonoxid.

7. Transparente oder transparente eingefärbte

Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie in Form einer Platte vorliegt.

8. Transparente oder transparent eingefärbte

Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,
dass die Platte auf mindestens einer Seite ganz oder teilflächig mit einer anorganische Dekorierung beschichtet ist.

9. Transparente oder transparent eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die dekorierte Platte bei einer Schichtdicke des Dekors von mindestens 3 μm eine Biegezugfestigkeit von größer als 50 MPa besitzt.
10. Transparente oder transparent eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach einem der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Dekorfarbe größer ist als 5 μm , bevorzugt größer als 6 μm , wobei die Biegezugfestigkeit der dekorierten Glaskeramikplatte mindestens 35 MPa beträgt.
11. Verwendung einer transparenten oder transparenten eingefärbten Lithiumaluminosilikat-Glaskeramik nach den vorhergehenden Ansprüchen 1 bis 10 als Kaminsichtscheibe, Brandschutzverglasung, Displayscheibe, Sicherheitsverglasung oder als Kochfläche mit blickdichter farbiger Unterseitenbeschichtung in transparenter Form oder Verwendung als Kochfläche in transparent eingefärbter Form.
12. Transparent eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat-Glaskeramik nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Kochfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kochfläche eine Lichttransmission im Sichtbaren von 0,5 bis 2,5 % und eine Transmission größer als 0,1 % im Bereich des sichtbaren Lichtes für den gesamten Wellenlängenbereich ab 450 nm besitzt.
13. Transparent eingefärbte Lithiumaluminiumsilikat Glaskeramik als Kochfläche nach Anspruch 12, gekennzeichnet durch Transmissionswerte von

> 0,15 % bei 450 nm

> 0,15 % bei 500 nm

> 0,25 % bei 550 nm

2 – 12 % bei 630 nm

und eine Lichttransmission im Sichtbaren von 0,7 – 2,5 %.

14. Kochfläche nach Anspruch 11 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass anstelle oder in Ergänzung zu den üblichen roten Anzeigen eine oder mehrere andersfarbige Anzeigen, wie blaue, grüne, gelbe, orange oder weiße eingesetzt sind.

15. Kochfläche nach Anspruch 11 bis 14, gekennzeichnet durch eine Beheizung mittels Induktion oder Gas und eine Temperaturunterschiedsfestigkeit von weniger als 600 °C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/057947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C10/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 438 210 A (RITTLER HERMANN L [US]) 20 March 1984 (1984-03-20)	1,2,4,7
Y	abstract column 1, lines 10-15 column 5; example 2 claim 1	3,8-15
X	US 3 617 317 A (SACK WERNER ET AL) 2 November 1971 (1971-11-02)	1,2,4,7
Y	abstract column 4; example 4; table I	3,8-15
X	US 4 018 612 A (CHYUNG KENNETH) 19 April 1977 (1977-04-19)	1,2,4,7
Y	abstract example 9; table I	3,8-15
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 September 2011	Date of mailing of the international search report 06/10/2011
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mertins, Frédéric
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/057947

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 405 906 A1 (CORNING GLASS WORKS [US]) 11 May 1979 (1979-05-11)	1,2,4,7
Y	abstract page 3; example 1 claims 1-7	3,8-15
Y	----- EP 1 114 803 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]) 11 July 2001 (2001-07-11) abstract paragraph [0016]	3
Y	----- WO 02/16279 A1 (SCHOTT GLAS [DE]; ZEISS STIFTUNG [DE]; SIEBERS FRIEDRICH [DE]; NASS PE) 28 February 2002 (2002-02-28) abstract claims 1-29 pages 1-3	8-15
X	----- US 4 211 820 A (CANTALOUPE FRANCIS A [US] ET AL) 8 July 1980 (1980-07-08)	5-15
Y	abstract column 3, lines 5-10,29-30 examples 11-14; table I claim 1	5-15
Y	----- JP 1 308845 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 13 December 1989 (1989-12-13) abstract page 4; example 3	5-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2011/057947

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see Supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 4 (in full); 1-3, 7-15 (in part)

Transparent, non-dyed glass ceramic having the composition disclosed in claim 4.

2. Claims 5, 6 (in full); 1-3, 7-15 (in part)

Transparent, dyed glass ceramic having the composition disclosed in claim 5.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/057947

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4438210	A	20-03-1984	NONE
US 3617317	A	02-11-1971	DE 1596858 B1 14-05-1970 FR 1579105 A 22-08-1969 GB 1216863 A 23-12-1970 NL 6808633 A 30-12-1968
US 4018612	A	19-04-1977	BE 852856 A1 26-09-1977 DE 2704018 A1 29-09-1977 ES 457164 A1 16-03-1978 FR 2357494 A1 03-02-1978 GB 1515827 A 28-06-1978 IT 1075447 B 22-04-1985 JP 1298748 C 31-01-1986 JP 52117311 A 01-10-1977 JP 60024059 B 11-06-1985 NL 7703191 A 27-09-1977
FR 2405906	A1	11-05-1979	DE 2844030 A1 19-04-1979
EP 1114803	A1	11-07-2001	CA 2338354 A1 07-12-2000 DE 69927511 T2 23-03-2006 DK 1114803 T3 06-02-2006 WO 0073225 A1 07-12-2000 US 6593258 B1 15-07-2003
WO 0216279	A1	28-02-2002	AT 431812 T 15-06-2009 CA 2422405 A1 27-03-2003 CN 1454189 A 05-11-2003 EP 1313675 A1 28-05-2003 EP 2088130 A1 12-08-2009 JP 2004523446 A 05-08-2004 US 2003218001 A1 27-11-2003
US 4211820	A	08-07-1980	DE 3003016 A1 07-08-1980 JP 1401246 C 28-09-1987 JP 55104944 A 11-08-1980 JP 60054896 B 02-12-1985
JP 1308845	A	13-12-1989	JP 2602188 B2 23-04-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C03C10/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C03C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 438 210 A (RITTLER HERMANN L [US]) 20. März 1984 (1984-03-20)	1,2,4,7
Y	Zusammenfassung Spalte 1, Zeilen 10-15 Spalte 5; Beispiel 2 Anspruch 1	3,8-15
X	US 3 617 317 A (SACK WERNER ET AL) 2. November 1971 (1971-11-02)	1,2,4,7
Y	Zusammenfassung Spalte 4; Beispiel 4; Tabelle I	3,8-15
X	US 4 018 612 A (CHYUNG KENNETH) 19. April 1977 (1977-04-19)	1,2,4,7
Y	Zusammenfassung Beispiel 9; Tabelle I	3,8-15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. September 2011		06/10/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Mertins, Frédéric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 405 906 A1 (CORNING GLASS WORKS [US]) 11. Mai 1979 (1979-05-11)	1,2,4,7
Y	Zusammenfassung Seite 3; Beispiel 1 Ansprüche 1-7	3,8-15
Y	----- EP 1 114 803 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]) 11. Juli 2001 (2001-07-11) Zusammenfassung Absatz [0016]	3
Y	----- WO 02/16279 A1 (SCHOTT GLAS [DE]; ZEISS STIFTUNG [DE]; SIEBERS FRIEDRICH [DE]; NASS PE) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Zusammenfassung Ansprüche 1-29 Seiten 1-3	8-15
X	----- US 4 211 820 A (CANTALOUPE FRANCIS A [US] ET AL) 8. Juli 1980 (1980-07-08)	5-15
Y	Zusammenfassung Spalte 3, Zeilen 5-10,29-30 Beispiele 11-14; Tabelle I Anspruch 1	5-15
Y	----- JP 1 308845 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 13. Dezember 1989 (1989-12-13) Zusammenfassung Seite 4; Beispiel 3	5-15

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 4(vollständig); 1-3, 7-15(teilweise)

Transparente nicht eingefärbte Glaskeramik mit der Zusammensetzung, die in dem Anspruch 4 offenbart ist.

2. Ansprüche: 5, 6(vollständig); 1-3, 7-15(teilweise)

Transparente eingefärbte Glaskeramik mit der Zusammensetzung, die in dem Anspruch 5 offenbart ist.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/057947

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4438210	A	20-03-1984	KEINE
US 3617317	A	02-11-1971	DE 1596858 B1 14-05-1970 FR 1579105 A 22-08-1969 GB 1216863 A 23-12-1970 NL 6808633 A 30-12-1968
US 4018612	A	19-04-1977	BE 852856 A1 26-09-1977 DE 2704018 A1 29-09-1977 ES 457164 A1 16-03-1978 FR 2357494 A1 03-02-1978 GB 1515827 A 28-06-1978 IT 1075447 B 22-04-1985 JP 1298748 C 31-01-1986 JP 52117311 A 01-10-1977 JP 60024059 B 11-06-1985 NL 7703191 A 27-09-1977
FR 2405906	A1	11-05-1979	DE 2844030 A1 19-04-1979
EP 1114803	A1	11-07-2001	CA 2338354 A1 07-12-2000 DE 69927511 T2 23-03-2006 DK 1114803 T3 06-02-2006 WO 0073225 A1 07-12-2000 US 6593258 B1 15-07-2003
WO 0216279	A1	28-02-2002	AT 431812 T 15-06-2009 CA 2422405 A1 27-03-2003 CN 1454189 A 05-11-2003 EP 1313675 A1 28-05-2003 EP 2088130 A1 12-08-2009 JP 2004523446 A 05-08-2004 US 2003218001 A1 27-11-2003
US 4211820	A	08-07-1980	DE 3003016 A1 07-08-1980 JP 1401246 C 28-09-1987 JP 55104944 A 11-08-1980 JP 60054896 B 02-12-1985
JP 1308845	A	13-12-1989	JP 2602188 B2 23-04-1997