



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월26일

(11) 등록번호 10-1476862

(24) 등록일자 2014년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 10/00 (2006.01) C03C 3/076 (2006.01)  
C03C 3/078 (2006.01) C03C 3/083 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7012587

(22) 출원일자(국제) 2007년11월29일

심사청구일자 2012년09월28일

(85) 번역문제출일자 2009년06월17일

(65) 공개번호 10-2009-0085111

(43) 공개일자 2009년08월06일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/063001

(87) 국제공개번호 WO 2008/065166

국제공개일자 2008년06월05일

(30) 우선권주장

0655231 2006년11월30일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP11228181 A\*

JP2001354429 A

JP09169542 A

JP64052631 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

유로케라

프랑스, 쥐아르 비. 피. 1 에프-77640

(72) 발명자

콩떼, 마리

프랑스, 풍페나이-오-로제스 에프-92260, 뤼 보리  
빌드, 44

봉드라체, 로다

독일, 디-91052, 에르라겐, 소피엔슈트라쎄 84

(74) 대리인

청운특허법인

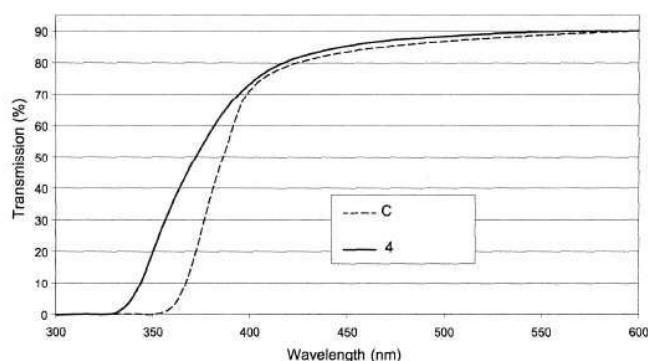
전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 투명하며, 무색인 저-티타늄 베타-석영 유리-세라믹물질

**(57) 요약**

본 발명은 주로 투명하며, 필수적으로 무색인  $\beta$ -석영 유리-세라믹물질에 관한 것으로, 이들의 조성물은  $As_2O_3$  및  $Sb_2O_3$ 이 없으며,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  및  $SnO_2$ ;  $TiO_2$  가 소량으로 존재하는 3개의 핵형성제의 특정 조합을 포함한다.

**대 표 도 - 도1**

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

산화물 기준으로 중량%로, 하기의 성분 및 불가피한 미량은 제외하고 비소 산화물 및 안티몬 산화물이 없는 조성물로 필수적으로 이루어지며, ZrO<sub>2</sub>를 용해시키는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 더 포함하고, 주 결정상으로써  $\beta$ -석영 고용체를 포함하는 투명하고, 필수적으로 무색인 유리-세라믹 물질:

SiO<sub>2</sub>: >65~71

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 19~23

Li<sub>2</sub>O: 3~4

TiO<sub>2</sub>: 0.3~< 1.6

SnO<sub>2</sub>: 0.25~1.2

TiO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>: < 1.8

CeO<sub>2</sub>: 0 ~ 0.4

WO<sub>3</sub>+MoO<sub>3</sub>: 0 ~< 1

CeO<sub>2</sub>+WO<sub>3</sub>+MoO<sub>3</sub>: 0~<1

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0~0.6

ZrO<sub>2</sub>: 2.2~3.8

ZrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>: >3.0~< 4.8

MgO: 0~2

ZnO: 1~4

SrO: 0~2

BaO: 0~1.8

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0~3

K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O: 0~1.5

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~4

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~0.08

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: < 0.03

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: >0~1.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 물질은 산화물 기준으로 중량%로, 하기의 성분으로 필수적으로 이루어진 조성물을 갖는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 물질:

SiO<sub>2</sub>: 67~70

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 19.5~<22

Li<sub>2</sub>O: 3.2~3.8

TiO<sub>2</sub>: 0.3~1.2

SnO<sub>2</sub>: 0.3~0.8

TiO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>: < 1

CeO<sub>2</sub>: 0~0.2

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0~0.2

ZrO<sub>2</sub>: 2.2~3.3

ZrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>: >3.0~< 4.4

MgO: 0~1.5

ZnO: 1.3~2.4

SrO: 0~1.2

BaO: 0~1.5

K<sub>2</sub>O: 0~1.3

Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~2

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0~0.06

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: < 0.02

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: >0~1.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 불가피한 미량은 제외하고, 할라이드가 더 없는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 물질.

### 청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 불가피한 미량은 제외하고, 포스페이트가 더 없는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 물질.

### 청구항 5

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 유리-세라믹 물질을 제조하는 방법으로, 세라믹화하기 위한 조건하에서 상기 유리-세라믹 물질의 전구체인 리튬 알루미노실리케이트, 또는 리튬 알루미노실리케이트 유리 자체의 전구체인 미네랄 차지(mineral charge)를 열처리하는 단계를 포함하며, 상기 유리 또는 상기 미네랄 차지는 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항의 유리-세라믹 물질의 조성물에 대응되는 조성물을 갖는 유리-세라믹 물질의 제조방법.

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

**청구항 9**

삭제

**명세서****기술분야**

[0001] 본 발명은 일반적인 유리-세라믹 물질, 이들의 전구체 유리, 유리-세라믹 물질을 포함하는 제품 및 유리-세라믹 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 주 결정상으로써  $\beta$ -석영을 포함하는 유리-세라믹 물질, 이들의 전구체 유리 물질 뿐만 아니라 유리-세라믹 물질에서도 가시광 스펙트럼에서도 필수적으로 투명하며 무색인 유리-세라믹 물질, 이들을 포함하는 제품 및 이들을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 주 결정상으로써  $\beta$ -석영 고용체를 포함하는 저 열팽창계수(CTE)를 가진 투명한 유리-세라믹 물질은 많은 수의 간행물에 개시되어 있으며, 특히 W. Hoeland 및 G. Beall의 저술 "유리-세라믹 기술"(Am. Ceram. Soc Westerville (2002), 페이지 88-96)에 개시되어 있다. 상기 유리-세라믹 물질은 일반적으로 전구체 유리(보다 통상적으로는 상기 유리 구성성분의 혼합물: 미네랄 차지, 상기 유리의 전구체)의 열처리에 의해 얻어지며, 상기 조성물은  $\text{LiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (LAS) 타입이다. 상기 열 처리는 핵형성 단계 및 이후 결정 성장 단계를 포함한다.

[0003]  $\beta$ -석영 유리-세라믹으로 만들어진 제품의 제조는 통상적으로 다음의 3 가지 주요 연속 단계를 포함한다: 원료 출발 물질 및/또는 유리 커렛(cullet)과 같은 배치물질을 용융시키는 단계로써, 일반적으로 1550°C 내지 1750°C에서 수행되는 제 1단계; 얻어진 용융 유리를 원하는 형상으로 성형하는 제 2단계; 및 성형된 냉각 유리를 적절한 열 처리에 의해 결정화(crystallizing) 또는 세라믹화(ceramizing)(전술한 핵 형성 단계 및 결정 성장 단계를 포함)를 포함하는 제 3단계이다.

[0004] 주 결정상으로써,  $\beta$ -석영 고용체를 포함하는 유리-세라믹 물질은 다양한 정도의 투명성 및 필수적으로 무색인 것이 잘 알려져 있다. 예컨대, 미국 특허 번호. 4,438,210; 5,591,682; 6,677,046; 미국특허출원 공개번호 No. 2004/0198579; GB 2 159 154; EP 0 437 228; JP 2001-348250; DE 199 39 787 및 WO 02 162 79; DE 101 10 225; 및 DE 199 07 038 모두 유리-세라믹 물질에 관한 것이다.

[0005] 그럼에도 불구하고, 필수적으로 투명하며, 필수적으로 무색인 유리-세라믹의 현재 상업적인 생산품은 가시광 스펙트럼에서 바람직하지 않은 옅은 색상을 띤다. 주 결정상으로써,  $\beta$ -석영 고용체를 포함하는 투명한, 무색 유리-세라믹에 대한 요구가 절실하다.

**발명의 상세한 설명**

[0006] 본 발명의 제 1 측면은 산화물 기준으로 중량%로써, 하기의 성분으로 필수적으로 이루어지며, 불가피한 미량은 제외할지라도 비소 산화물 및 안티몬 산화물이 없는 조성물을 포함하며, 주 결정상으로써  $\beta$ -석영 고용체를 포함하는 투명하며, 필수적으로 무색인 유리-세라믹 물질에 관한 것이다.

SiO <sub>2</sub>	:>65 - 71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 19 - 23
Li <sub>2</sub> O	: 3 - 4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0 - 1
TiO <sub>2</sub>	: 0.3 - <1.6
SnO <sub>2</sub>	: 0.25 - 1.2
TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	: < 1.8
CeO <sub>2</sub>	: 0 - 0.4
WO <sub>3</sub> +MoO <sub>3</sub>	: 0 - < 1
CeO <sub>2</sub> +WO <sub>3</sub> +MoO <sub>3</sub>	: 0 - < 1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0 - 0.6
ZrO <sub>2</sub>	: 2.2 - 3.8
ZrO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	: >3.0 - <4.8
MgO	: 0 - 2
ZnO	: 1 - 4
SrO	: 0 - 2
BaO	: 0 - 1.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: 0 - 3
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	: 0 - 1.5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0 - 4
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0 - 0.08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: <0.03

[0007]

[0008] 본 발명의 제 1 측면의 어떤 구현예에서, 유리-세라믹 물질에서 상기 조성물은 산화물 기준으로 중량%로써, 하기의 성분으로 필수적으로 이루어진 것이다.

SiO <sub>2</sub>	:	67 - 70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	19.5 - <22
Li <sub>2</sub> O	:	3.2 - 3.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0 - 1
TiO <sub>2</sub>	:	0.3 - 1.2
SnO <sub>2</sub>	:	0.3 - 0.8
TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	:	< 1
CeO <sub>2</sub>	:	0 - 0.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	0 - 0.2
ZrO <sub>2</sub>	:	2.2 - 3.3
ZrO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	:	>3.0 - < 4.4
MgO	:	0 - 1.5
ZnO	:	1.3 - 2.4
SrO	:	0 - 1.2
BaO	:	0 - 1.5
K <sub>2</sub> O	:	0 - 1.3
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0 - 2
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0 - 0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	<0.02

[0009]

본 발명의 제 1 측면의 어떤 구현예에서는, 특정적으로(specifically) 전술한 구현예일 수도 있고 그렇지 않을 수도 있지만, 유리-세라믹 물질에서 조성물은 불가피한 미량은 제외할지라도, 할라이드가 더 없는 것이다.

[0011]

본 발명의 제 1 측면의 어떤 구현예에서, 특정적으로 전술한 구현예일 수도 있고 그렇지 않을 수도 있지만, 유리-세라믹 물질에서 조성물은 불가피한 미량은 제외할지라도, 포스페이트가 더 없는 것이다.

[0012]

본 발명의 제 2 측면은 요리판, 조리 기구, 전자 레인지 판, 화로 창문, 화로 문 또는 창문, 열분해 또는 촉매로(furnace)를 위한 뷰(view) 창문, 렌즈 아이템, 도자기 식기 아이템, 인공 요소(element) 또는 충격보호용 일부분과 같은 본 발명의 제 1 측면의 유리-세라믹 물질(전술한 본 발명의 제 1측면의 특정 구현예를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다)로 만들어진 제품에 관한 것이다.

[0013]

본 발명의 제 3 측면은 제 1 측면의 유리-세라믹 물질(전술한 본 발명의 제 1측면의 특정 구현예를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다)의 조성물에 대응하는 조성물을 가지며, 본 발명의 제 1측면에 따른 유리-세라믹 물질의 전구체인 리튬 알루미노실리케이트 유리 물질에 관한 것이다.

[0014]

본 발명의 제 4 측면은 본 발명의 제 1측면의 유리-세라믹 물질을 제조하는 방법으로써, 세라믹화하기 위한 조건하에서 상기 유리-세라믹물질의 전구체인 리튬 알루미노실리케이트 유리, 또는 상기 리튬 알루미노실리케이트 유리 자체의 전구체인 미네랄 차지(mineral charge)를 열처리하는 단계를 포함하며, 상기 유리 또는 상기 미네랄 차지는 본 발명의 제 1측면의 유리-세라믹 물질의 조성물에 대응되는 것임을 특징으로 하는 유리-세라믹 물질 제조방법에 관한 것이다.

[0015]

본 발명의 제 4 측면의 제조방법의 어떤 구현예에서, 상기 방법은 유리-세라믹 물질을 제조하는 방법으로써, 연속적으로, (i) 리튬 알루미노실리케이트 유리, 또는 미네랄 차지, 상기 유리의 전구체, 효율적이고, 과량이 아닌 적어도 하나의 청정제를 포함하는 상기 유리 또는 상기 차지를 용융(melting)시키며; 이후 얻어진 용융 유리를 정정(fining)시키며; (ii) 얻어진 정정, 용융 유리 냉각(cooling) 및, 동시에, 이를 원하는 제품을 위해 바람직한 형상으로 성형(forming); 및 (iii) 상기 성형유리를 세라믹화(ceramming) 하는 단계를 포함하며, 상기 유리 또는 상기 미네랄 차지는 본 발명의 제 1측면(전술한 본 발명의 제 1측면의 특정 구현예를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다)에 따른 유리-세라믹 물질에 대응되는 조성물을 가진다.

- [0016] 본 발명의 제 4 측면의 제조방법의 어떤 구현예에서, 상기 세라믹화는 150분 이하 동안 1000°C 미만의 온도에서, 바람직하게는 950°C 미만에서 수행된다.
- [0017] 본 발명의 다양한 측면의 하나 이상의 구현예는 하기의 하나 이상의 장점을 가진다: 주 결정상으로써  $\beta$ -석영 고용체를 포함하는 무색, 매우 투명한 유리-세라믹 물질이 만들어진다.
- [0018] 본 발명의 추가적인 구현예들이 후술한 상세한 설명이나 청구항에 부분적으로 열거될 것이며, 일부분이 상세한 설명에 의해 유도될 수도 있으며, 본 발명의 구현에 의해 교시될 수도 있을 것이다. 전술한 일반적인 설명 및 후술한 상세한 설명은 단지 예시적이며 표본적인 것으로써 개시된 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0019] 또한 도면은 상세한 설명의 일부에 병합되어 있으며, 상세한 설명의 일부인 첨부 도면은 본 발명의 어떤 구현예를 설명하고 있으며, 본 발명의 원칙을 제한 없이 설명해준다.
- [0020] 본 발명의 후술할 설명은 본 발명의 교시를 잘 설명하도록 도와줄 것이다. 이러한 목적은, 본 발명의 관련 기술 분야의 당업자가 여기에 설명된 본 발명의 다양한 구현예의 수많은 변경이 가능할 지라도 여전히 그것들은 본 발명의 유리한 이익들로부터 얻는 것이라는 걸 인식할 수 있을 것이다. 따라서, 당업자는 본 발명의 수많은 변경, 응용 및 일부분이 가능하고 수 많은 상황에서 바람직할 수도 있음을 알 수 있을 것이다. 따라서 후술하는 설명은 본 발명의 원칙을 설명하는 예시로써 제공된다.
- [0021] 달리 지시하는 바가 없으면 함량의 중량%로 표현되는 모든 수치, 디멘션, 상세한 설명 및 청구항에 사용되는 전 기적 포텐셜과 같은 어떤 물리적인 성질에 관한 값은 모든 경우 있어, "약"이라는 의미를 포함한다. 상세한 설명 및 청구항에 사용되는 정확한 수치값은 본 발명의 추가적인 구현예를 이루는 것으로 이해되어야 한다. 실시 예에서 개시된 수치값의 정확성을 확보하고자 노력하였다. 그러나 모든 측정 수치값은, 본래 각각의 측정 기술 내에 존재하는 표준 편차의 결과에 기인한 어떤 오차를 본래적으로 포함할 수 있다.
- [0022] 여기에서 사용되는 단수 형태 "a," "an" 및 "the"는 분명히 달리 지적하지 않는 한 복수의 것도 포함한다. 따라서, 예컨대, "유리-세라믹물질"은 분명히 달리 지적하지 않는 한 2개 이상의 유리-세라믹 물질을 포함한다.
- [0023] 범위는 여기에서 하나의 특정 값 "약"으로부터 및/또는 나머지 다른 특정 값 "약" 까지를 포함할 수 있다. 범위가 그렇게 표시될 때, 다른 구현예는 하나의 특정 값으로부터 및/또는 나머지 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 값이 "약"을 사용하여 근사적으로 표현되었을 때, 특정 값은 또 다른 구현예를 형성할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 각각의 범위의 종점(endpoint)은 다른 나머지 종점과 관련하거나 또는 각각 독립적으로 중요한 의미가 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 여기에서 사용되는 구성성분의 "wt%" 또는 "중량 %" 는 특정적으로 반대의 지적이 없는 한, 구성성분이 포함된 조성물의 총 중량에 기초한 것이다.
- [0025] 본 발명은 투명하며, 필수적으로 무색인  $\beta$ -석영 유리-세라믹물질에 관한 것이다. 본 발명의 주제는 보다 특징적으로: (i) 신규하고 투명하며, 필수적으로 무색인  $\beta$ -석영 유리-세라믹물질로써, 이들의 조성물은  $As_2O_3$  및  $Sb_2O_3$ 가 없으며, 상기 조성물은 3개의 핵형성제:  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  및  $SnO_2$  를 포함하며;  $TiO_2$  함량은 저함량이고; (ii) 상기 신규한 유리-세라믹물질로 이루어진 제품; (iii) 상기 신규하고, 투명하며, 필수적으로 무색인 유리-세라믹 물질 제조에 있어서 경제적인 관점에서 상당히 유리하게 짙은 세라믹화 시간을 갖도록 하는 리튬 알루미노실리케이트 유리, 상기 신규한 유리-세라믹물질의 전구체; 및 (iv) 상기 신규한 유리-세라믹물질 및 상기 신규한 유리-세라믹 물질로 만들어진 상기 제품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0026] 상기 미세구조의 최적화(반투명, 나아가 투명 유리-세라믹 물질을 얻기 위해 결정자(crystallite)의 크기 및 분포를 최적화)로, 바람직한 미세구조(유리질(vitreous) 매트릭스에서, 고체  $\beta$ -석영 및  $\beta$ -유크립타이트 용액(본 명세서에서는 이후 단순히 " $\beta$ -석영"으로 표기))를 얻기 위해서, 보통 효율적인 핵형성제가 사용된다. 일반적으로  $TiO_2$  및/또는  $ZrO_2$  가 사용된다.  $TiO_2$  는 핵형성제로써 가장 자주 사용되는데,  $ZrO_2$  가 단독으로 사용되는 경우 용해도 한계(전구체 유리의 용융 온도를 더 높이고, 불균질한 핵형성, 공정 동안 실투의 위험 및/또는 유리-세라믹 물질 내에 잔여  $ZrO_2$  -풍부 영역을 발생시킨다)에 가까운 양이 사용되어야 하기 때문이다. 더군다나  $ZrO_2$  는  $TiO_2$  보다 훨씬 덜 효율적인 핵형성제이다. 그것은 더 긴 시간의 세라믹화 시간을 필요로 하기 때문이다.

[0027]

투명하며, "필수적으로 무색" 유리-세라믹물질을 얻기 위해, 상기 유리-세라믹 물질내에 착색 사이트(coloring sites)의 존재(예컨대, 가시광에 노출되는 이온 또는 이온쌍의 존재가 전자기적 전이를 유발할 수 있다)가 회피된다. 그러나, "필수적으로 무색"은 "본질적으로 필수적으로 무색"(상기 언급한 이온 또는 이온쌍의 부존재 때문) 및 "미국 특허 4093468에 교시처럼, 물질 내에서 보색의 전개에 의해 착색(coloring)에 대한 보색 때문에 발생하는 필수적으로 무색" 양자 모두를 포함하는 것을 의미한다. 이러한 사실은 당업자에게는 친숙한 것이다.

[0028]

바람직한 미세구조(유리질 매트릭스에서  $\beta$ -석영 및  $\beta$ -유크립타이트의 고용체 (이후부터는 간단히 " $\beta$ -석영"로 기재))를 얻기 위해, 상기 미세구조의 최적화(반투명, 나아가 투명 유리-세라믹 물질을 얻기 위해 결정자(crystallite)의 크기 및 분포를 최적화)로, 바람직한 미세구조(유리질 매트릭스에서, 고체  $\beta$ -석영 및  $\beta$ -유크립타이트 용액(본 명세서에서는 이후 단순히 " $\beta$ -석영"으로 표기))를 얻기 위해서, 보통 효율적인 핵형성제가 사용된다. 일반적으로  $TiO_2$  및/또는  $ZrO_2$  가 사용된다.  $TiO_2$  는 핵형성제로써 가장 자주 사용되는데,  $ZrO_2$  가 단독으로 사용되는 경우 용해도 한계(전구체 유리의 용융 온도를 더 높이고, 불균질한 핵형성, 공정 동안 실투의 위험 및/또는 유리-세라믹 물질내에 잔여  $ZrO_2$  -풍부 영역을 발생시킨다)에 가까운 양이 사용되어야 하기 때문이다. 더군다나  $ZrO_2$  는  $TiO_2$  보다 훨씬 덜 효율적인 핵형성제이다. 그것은 더 긴 시간의 세라믹화 시간을 필요로 하기 때문이다.

[0029]

또한, 투명하며, "필수적으로 무색" 유리-세라믹물질을 얻기 위해, 상기 유리-세라믹 물질내에 착색 사이트(coloring sites)의 존재(예컨대, 가시광에 노출되는 이온 또는 이온쌍의 존재가 전자기적 전이를 유발할 수 있다)가 회피된다. 그러나, "필수적으로 무색"은 "본질적으로 필수적으로 무색"(상기 언급한 이온 또는 이온쌍의 부존재 때문) 및 "미국 특허 4093468에 교시처럼, 물질 내에서 보색의 전개에 의해 착색(coloring)에 대한 보색 때문에 발생하는 필수적으로 무색" 양자 모두를 포함하는 것을 의미한다. 이러한 사실은 당업자에게는 친숙한 것이다.

[0030]

비록 착색을 유도하는 화합물의 유리-세라믹의 존재가 상기 화합물 또는 이들의 유도체가 원료 물질 내로 도입되는 것을 회피하거나 최소화 할지라도, 어떤 필수적인 구성성분이 유리-세라믹 물질내에서 착색 유도종과 상호 작용할 때 상황은 보다 복잡해 질 수 있다. 예컨대,  $Fe_2O_3$ 만( $TiO_2$  부존재)으로 유리-세라믹내에서 300 ppm까지의 함량으로는 일반적으로 착색과 관계없는 것으로 알려져 있다. 그러나,  $Fe_2O_3$  및  $TiO_2$  의 조합의 존재는 옅은 노란색을 띤다. 높은 투명성으로 알려진 수많은 제품들이 옅은 노란색을 띠며, 이는 특히 출원인이 판매하는 상품 KERALITE<sup>®</sup>(유럽 특허 출원 EP0 437 228에 기재), Schott AG가 판매하는 상품 ROBAX<sup>®</sup> 및 Nippon Electric glass가 판매하는 상품 NEOCERAM<sup>®</sup> N-o들은  $Fe_2O_3$  및  $TiO_2$  의 조합이 조성물 내에 존재하기 때문이다. 특히  $Fe_2O_3$  함량을 150 ppm 미만으로 감소시키기 위해 사용되는 원료 물질 처리는 값비싼 동작(일본 특허 출원 JP 2001-348250에 개시)이며,  $TiO_2$  가 핵형성제로써 최고로 수행되기 위해서는 세라믹화가 상당한 시간 규모에서 일어나야 한다. 상기 언급한 기술적인 문제를 해결(노란색을 띠지 않는 투명한  $\beta$ -석영 유리-세라믹 물질) 하기 위해, 유리-세라믹 물질을 제조할 때  $TiO_2$  없이 또는 이들의 함량을 적어도 최소화하는 접근 방법이 있을 수 있다.

[0031]

또한 전술한 것처럼  $\beta$ -석영 유리-세라믹물질로 만들어진 제품을 제조하기 위한 방법에서 제 1 용융 단계 후에 용융 유리 덩어리(mass)로부터 가능한 한 효과적으로 기체 포집(gas inclusion)을 제거하는 것이 필요하다. 이러한 목적을 위해 적어도 하나의 청정제가 사용된다. 현재까지, 청정제로써  $As_2O_3$  및/또는  $Sb_2O_3$ 가 가장 빈번히 사용되고 있다(상기 참조).  $CeO_2$ ,  $SnO_2$  및 할라이드와 같은 다른 화합물의 사용도 개시되고 있다.  $As_2O_3$ , 할라이드 및  $Sb_2O_3$ 는 자체가 독성이 있고, 할라이드 및  $Sb_2O_3$ 는 고 휘발성도 가지기 때문에 당업자는 주로  $SnO_2$  의 사용을 추천한다. 다른 한편,  $CeO_2$  는  $TiO_2$  의 존재 하에서 강한 노란색을 생성하는 것으로 알려져 있다. 본 발명자는  $SnO_2$  (및  $Nb_2O_5$ ) 및  $TiO_2$  의 상호작용에서 동일한 문제가 발생하는 것을 알아내었다.

[0032]

결과적으로, 본 발명자들은 투명하며, 필수적으로 무색인 유리-세라믹 물질의 조성물에서,  $TiO_2$  및  $Fe_2O_3$ 의 상호작용 때문만이 아니라  $TiO_2$  및  $SnO_2$ ,  $CeO_2$  및  $Nb_2O_5$ 와 같은 무독성 청정제와  $TiO_2$  가 상호작용하기 때문에,  $TiO_2$  의 존재가 바람직하게는 최소화되거나 심지어 전혀 없어야 함을 알아내었다.

[0033]

유리-세라믹물질, 이들의 조성물이  $TiO_2$  를 포함하지 않는 것을 개시하고 있다(미국 특허 번호 3,252,811; 3,977,886; 및 5,017,519). 그러나, 당업자는  $TiO_2$  의 부존재가 긴 세라믹화 시간을 유발하여, 고생산 비용 및 더 많은 양의  $ZrO_2$  (전술한 단점을 가짐)를 유발시킴을 이미 알고 있다.

[0034] 따라서, 상기 발명자에 의해 접근된 기술적인 문제는 낮은  $TiO_2$  함량 및 바람직하지 않은 청정제( $As_2O_3$  및  $Sb_2O_3$ ); 및 상당한 세라믹화 시간(예측불가능 할 정도로 이들은 150 분 또는 그 이하 이내에서 가능)을 가진 전구체 유리로부터 투명하며, 필수적으로 무색인 유리-세라믹 물질 및 유리-세라믹 물질(낮은 열팽창 계수)을 얻기 위한 것이다.

[0035] 상기 기술적 문제에 대한 참조로써, 본 발명자들은 특히 흥미있는  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  및  $SnO_2$  (및 선택적으로  $CeO_2$  및/또는  $WO_3$  및/또는  $MoO_3$  및/또는  $Nb_2O_5$ )을 동시에 포함하는 조성물을 가진 좁은 범위의 유리-세라믹 물질을 발견해내었다.

$SiO_2$	:> 65 - 71
$Al_2O_3$	: 19 - 23
$Li_2O$	: 3 - 4
$B_2O_3$	: 0 - 1
$TiO_2$	: 0.3 - <1.6
$SnO_2$	: 0.25 - 1.2
$TiO_2+SnO_2$	: < 1.8
$CeO_2$	: 0 - 0.4
$WO_3+MoO_3$	: 0 - < 1
$CeO_2+WO_3+MoO_3$	: 0 - < 1
$Nb_2O_5$	: 0 - 0.6
$ZrO_2$	: 2.2 - 3.8
$ZrO_2+ TiO_2+ SnO_2$	: >3.0 - <4.8
$MgO$	: 0 - 2
$ZnO$	: 1 - 4
$SrO$	: 0 - 2
$BaO$	: 0 - 1.8
$P_2O_5$	: 0 - 3
$K_2O+Na_2O$	: 0 - 1.5
$Gd_2O_3+La_2O_3+Ta_2O_5+Y_2O_3$	: 0 - 4
$Nd_2O_3+Er_2O_3$	: 0 - 0.08
$Fe_2O_3$	: <0.03

[0036]

[0037] 따라서, 이들의 제 1 측면에 따르면, 본 발명은 산화물 기준으로 중량%로써, 하기의 성분으로 필수적으로 이루어지며, 불가피한 미량은 제외할지라도 비소 산화물 및 안티몬 산화물이 없는 조성물을 포함하며, 주 결정상으로써  $\beta$ -석영 고용체를 포함하는 투명하며, 필수적으로 무색인 유리-세라믹 물질에 관한 것이다.

[0038]

용어 "투명한(transparent)" 및 "필수적으로 무색(essentially colorless)"은 당업자에게는 친숙하다. 이들은 하기와 같은 것을 의미한다: 본 발명에 따른 유리-세라믹 물질의 샘플은, 3 mm 두께, "CIE 1976 Lab" (국제 조명 위원회(International Commission on Illumination), 1976)에 의해 공개된 색 공간(color space)에서, 표준

C 조명기(illuminator)를 사용하여 측정된 것으로써, 일반적으로 L\* (lightness: 밝기), a\* 및 b\* (칼라 코디네이터) 파라미터에 대한 하기에서 주어진 값들을 가진다.

[0039]

$$L^* > 90$$

[0040]

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

[0041]

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

당업자는 일반적으로 90 이상의 "L\*" 값은 높은 투명성에 요구되며, 또한 2미만의 "a\*" 값은 옅은 노란색에 요구된다. 12이상의 "b\*" 값은 일반적으로 유백광 외관과 관련이 있다.

[0043]

투명성을 정량화하기 위해, 하기의 값들이 동일한 유형(3mm 두께)의 샘플에서 측정되었다: 투과도 T는 각각 60 및 10%를 초과하는 가장 낮은 파장이며, 그 차이가 유백광을 측정하기 위해 계산되었다. 결과는 통상적으로 다음과 같다:

[0044]

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

[0045]

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

[0046]

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

또한, 본 발명에 따른 유리-세라믹 물질의 열팽창계수( $25^\circ\text{C}$  내지  $700^\circ\text{C}$ 에서 측정)는 통상적으로  $-10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  내지  $+15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 이다.

[0048]

$\beta$ -석영 고용체가 주요 결정상으로 존재하는 것으로 나타났다. 본 발명의 유리-세라믹물질내에 잔류하는 유리질은 통상적으로 35 중량 %이며, 또한  $\beta$ -석영 고용체는 결정화된 분획 중 적어도 65 중량 %, 통상적으로 70 내지 85 중량 %이다. 본 발명에 따른 유리-세라믹물질의 결정상과 관련하여 다음과 같이 특정할 수도 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 통상적으로, 상기 결정상은 주로 적어도 80 중량%  $\beta$ -석영 또는  $\beta$ -유크립타이트 고용체로 구성된다. 상기 결정상은 또한 통상적으로  $\text{SnO}_2$  와 함께 고용체로 가능한 스리랑카이트(srilankite), 큐빅  $\text{ZrO}_2$ , 루틸(rutile)과 같은 미량의 제 2차 결정상을 포함한다. 또한 상기 결정상은  $\beta$ -휘석 (3 wt% 미만)의 고용체 또는 다른 것들(5 wt% 미만)의 고용체와 같은 제 3차 결정상을 포함할 수도 있다.

결정상 크기는 통상적으로 70 nm 미만, 바람직하게는 60 nm 이하이다.

조성물은 주어진 열거된 화합물(산화물)이 "필수적으로 구성되는" 것을 의미한다. 이것은 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서 열거된 화합물(산화물)의 합계가 적어도 95 %, 통상적으로 적어도 98 중량 %를 나타냄을 의미한다. 상기 유리-세라믹물질 내에서 다른 화합물이 작은 양으로 존재할 수 있음을 완전히 배제할 수는 없다.

본 발명에 따른 유리-세라믹 물질의 중량 조성물은 하기와 같이 특정될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052]

(1) 어떤 경우에 유리-세라믹물질은 LAS 타입이다. 이들은  $\beta$ -석영 고용체의 필수구성성분으로써  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{SiO}_2$  을 포함하며, 상기 고용체로 투명성과 낮은 열 팽창계수를 가진다. 상기 필수 구성요소의 표시된 범위는 하기의 사항 때문에 좁다: (i)  $\text{SiO}_2$  함량은 65 % 초과 내지 71% 이하는 최종 생성물의 특징적인 성질(높은 투명성 및 낮은 열팽창계수)의 견지에서, 또한 상기 최종 생성물을 얻기 위한 공정(용융 공정 및 세라믹 공정)의 견지에서 유리한 결과를 얻을 수 있다.  $\text{SiO}_2$  함량 바람직하게는 67 내지 70 %이다; (ii)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량은 19 내지 23 %, 바람직하게는 19.5 내지 22 %이다. 만일 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 낮다면(< 19 %), 최종 생성물의 투명성은 감소되며 또한 세라믹화는 아주 느리게 진행된다. 만일 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 너무 높으면(> 23 %), 용융 및 세라믹화는 수행하기 어려우며, 실험현상이 상기 유리 성형시 발생한다. (iii)  $\text{Li}_2\text{O}$  함량은 3 내지 4 %, 바람직하게는 3.2 내지 3.8 %이다. 낮은 열팽창계수를 가진 투명한 유리-세라믹물질을 얻고 세라믹화 시간을 최소화하기 위해 최소 3.2 %  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 가지는 것이 필요하다. 만일  $\text{Li}_2\text{O}$  함량이 너무 높으면, 실험현상이 발생할 수 있다.

[0053]

(2) 본 발명에 따른 유리-세라믹물질은 보레이트를 포함할 수 있다. 특히  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가  $\text{ZrO}_2$  를 용해시키고 또한 용융 시 점성을 낮추기 위해 유리하게 사용될 수 있다. 그러나  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는 큰 결정 및  $\beta$ -휘석의 존재에서는 상분리를 용이하게 하고 유백광을 만드는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서는 1 중량 %  $\text{B}_2\text{O}_3$

초과는 포함하지 않는다.

[0054] (3) 본 발명에 따른 유리-세라믹물질은 핵 형성제로써 다음을 포함한다:  $TiO_2$  (제한된 양),  $ZrO_2$  및  $SnO_2$ 의 이들 3 구성성분의 전형적인 양은 하기와 같다:

$TiO_2$	0.3 - < 1.6
$SnO_2$	0.25 - 1.2
$TiO_2+SnO_2$	< 1.8
$ZrO_2$	2.2 - 3.8
$ZrO_2+TiO_2+SnO_2$	> 3.0 - < 4.8

[0055]

[0056] 이들 구성성분의 양( $TiO_2 + SnO_2 + ZrO_2 > 3\%$ ,  $SnO_2$ 는 또한 청정제로써 작용)으로 세라믹화가 가능해지며; 또한 예기불가능할 정도로 짧은 기간(150 분 이하: 아래 참조)으로 세라믹화가 가능하다. 또한 낮은 함량의  $TiO_2$  (<1.6%),  $SnO_2$  (<1.2%),  $TiO_2 + SnO_2$  (<1.8%) 덕분에 열은 노란색을 최소화하거나 완전히 없애는 것(표시된 Fe 함량)이 가능하다. 또한 용융 공정은 완전히 제어되거나 실투 현상의 시작이 최소화 된다( $ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2 < 4.8\%$ ).

[0057]

어떤 구현예에서 바람직하게는 하기와 같다.

$TiO_2$	0.3 - < 1.2
$SnO_2$	0.3 - 0.8
$TiO_2+SnO_2$	< 1
$ZrO_2$	2.2 - 3.3
$ZrO_2+TiO_2+SnO_2$	> 3.0 - < 4.4

[0058]

[0059] 통상적으로, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서 값은 가장 바람직하게는 다음과이다:  $TiO_2$  0.6%-0.8wt% 및/또는  $3.5\% < ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2 < 4.4\%$ .

[0060]

$SnO_2$ 는 핵형성제로써 그들의 기능에 추가적으로 청정제로써도 가능한다. 본 발명에 따른 유리-세라믹물질의 조성물은 비소 산화물 및 안티몬 산화물이 없다.  $SnO_2$  함량은 적어도 0.25%(핵 형성제 및 청정제로써 효율성을 감안) 내지 1.2% 이하이며:  $TiO_2 + SnO_2 < 1.8\%$ , 및  $3.0\% < ZrO_2 + TiO_2 + SnO_2 < 4.8\%$ (착색, 핵형성, 용융공정 수행 및 실투를 감안)이다.  $SnO_2$ 의 사용에서 매우 바람직한 조건은 이미 전술한 바 있다.

[0061]

(5)  $CeO_2$ ,  $W_0_3$ ,  $MoO_3$  및  $Nb_2O_5$ 는 청정제로써 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다.  $CeO_2 + W_0_3 + MoO_3$ 의 사용은 1% 미만으로 한정된다. 이 값을 초과하는 경우, 열은 노란색의 개시가 관찰된다. 유리하게는  $W_0_3$  및  $MoO_3$ 가 없으며,  $CeO_2$  및  $Nb_2O_5$ 의 함량이 각각 0.2% 까지로 한정된다.

[0062]

(7)  $ZnO$  및  $MgO$ ,  $SrO$  및  $BaO$  그룹의 알칼리-토류 산화물이 용융 성질을 향상시키고, 유리질 상을 안정화 시키고 유리-세라믹 물질의 미세구조에 영향을 미치는 데 사용된다.  $SrO$  및  $BaO$ 는 통상적으로 유리질 상태이며, 반면에  $Mg$ 는 오히려 고용체에 혼입되어 있다.  $ZnO$ 는 또한 열 팽창계수를 낮추고, 반면에  $MgO$ ,  $BaO$  및  $SrO$ 는 이들 계수를 증가시킨다.  $Ba$  및  $Sr$ 과 같은 무거운 성분은 유리질 상의 굴절율 지수 및 혼탁도에 영향을 미친다. 본 발명에 따른 유리-세라믹물질은 0 내지 2%  $MgO$ , 1% 내지 4%  $ZnO$ , 0 내지 2%  $SrO$  및 0 내지 1.8%  $BaO$ 를 포함한다. 이들의  $MgO$  함량은 바람직하게는 0 내지 1.5%이다; 이들의  $ZnO$  함량은 1.3% 내지 2.4%; 이들의  $SrO$  함량은 0 내지 1.2%; 및 이들의  $BaO$  함량은 0 내지 1.5%이다.

[0063]

(8) 본 발명에 따른 유리-세라믹물질은 또한 0 내지 3%  $P_2O_5$ 를 포함할 수 있다. 바람직하게는 이들은 어떠한 포스페이트도 포함하지 않는다: 따라서 균질성(homogeneity) 및 투명성이 최적화될 수 있다.

[0064]

(9) 본 발명에 따른 유리-세라믹물질은 또한  $\text{Li}_2\text{O}$  이외의 물질, 예컨대,  $\text{Na}_2\text{O}$  및  $\text{K}_2\text{O}$  0 내지 1.5% 알칼리 산화물을 포함할 수 있다. 바람직하게는  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 존재하지 않는 것이다. 바람직하게는,  $\text{K}_2\text{O}$ 만 존재(함량 0 내지 0.3%). 세라믹화후, 알칼리 이온은 유리질 상에 존재한다. 이들은 열 팽창을 증가시키고, 2개의 음의 열 팽창 계수 값을 보상하는데 사용될 수 있다. 이들은 또한 용융 온도를 낮추고,  $\text{ZrO}_2$  의 용해성을 증가시켜, 예컨대 상기 방법의 수행을 단순화 시킬 수 있다. 만일 이들이 너무 많은 양으로 사용되는 경우, 열 팽창 계수가 너무 강해져서 핵 형성 제어가 어려울 수 있다.

[0065]

(10) 본 발명에 따른 유리-세라믹물질은 또한  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  및  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (이 리스트가 실제로 완전한 것은 아니다)와 같은 산화물을 최대 4% 까지 포함할 수 있다. 상기 산화물은 상기 유리 세라믹을 착색시키지 않고 잔류 유리질 상의 굴절율을 증가시켜, 투명성 및 유리의 광학적 성질을 증가시킬 수 있다. 만일 너무 많은 양이 사용되는 경우, 열팽창이 증가하여 굴절율이 너무 높고 용융 단계를 수행하기 어려워질 수 있다. 유리하게는 본 발명의 유리-세라믹 물질은 상기 산화물의 2 중량% 이상을 포함하지 않는다.

[0066]

(11) 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서 노란색에 보색되는 착색제의 존재를 배제하지 않는다. 이것은 바람직한 물질을 향상시키기 위한 것이다: 보색에 의한 노란 색조의 제거: 특히  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  및/또는  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  및  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 의 사용은 0 내지 0.08 %, 바람직하게는 0 내지 0.06 %, 더욱 바람직하게는 0 내지 0.04 %로 제한받는다. 예컨대, 만일  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 가 너무 많이 사용되면 파란색이 관찰되며, 만일  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 가 너무 많이 사용되면 분홍색이 관찰된다.

[0067]

(12) 결국, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  함량은 300 ppm 미만이다. 분명하게  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 유리의 필수 구성요소로써 자발적으로 첨가되지는 않는다. 만일 이들이 존재한다면, 그것은 사용되는 원료 물질에 존재하는 불순물이다. 본 발명의 사상내에서,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 제한적인 양의  $\text{TiO}_2$  를 단지 방해할 뿐이다. 통상적으로 철의 존재를 최소화하는 것이 필요하지만, 이러한 목적을 위해 사용되는 원료 물질을 정제하려면 아주 값비싼 비용이 소요된다. 또한 어떤 경우에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 존재는 용융 및 청정에 있어서 유리할 수 있다. 통상적으로, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에는 100 내지 250 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 포함한다. 유리하게는, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질 200 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 포함한다.

[0068]

본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서, 이들 조성물은 상기에서 설명된 바와 같이 이들의 불가피한 미량은 제외하고는 비소 산화물 및 안티몬 산화물이 없다: 이러한 방식으로 이들 바람직하지 않은 생성물의 사용이 회피된다.

[0069]

따라서, 이들 화합물의 어떤 것도 본 발명에 따른 유리-세라믹물질을 제조할 때 원료 물질로써 자발적으로 첨가되지는 않는다.

[0070]

정말 예측이 불가능할 정도로, 여기에서 소개한 것(투명하며, 필수적으로 무색인  $\beta$ -석영 유리-세라믹물질로써, 세라믹화 처리가 150 미만으로 지속)에 열거된 특징을 충족시키기 위한 유리-세라믹 물질을 제조하기 위해 상기 화합물의 작용을 제거할 수 있으며 또한  $\text{TiO}_2$  함량을 제한할 수 있다.

[0071]

앞서 지적한 유리한 범위는 서로 서로 독립적으로 고려될 수 있으며 또한 각각의 조합으로도 고려될 수 있다.

[0072]

본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서 바람직하게는 하기의 중량 조성물을 가진다(예컨대, 그들의 조성물을 산화물 중량 %로 표시하며, 하기의 특정 성분으로 필수적으로 구성된 것):

SiO <sub>2</sub>	:	67 - 70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	19.5 - <22
Li <sub>2</sub> O	:	3.2 - 3.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0 - 1
TiO <sub>2</sub>	:	0.3 - 1.2
SnO <sub>2</sub>	:	0.3 - 0.8
TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	:	< 1
CeO <sub>2</sub>	:	0 - 0.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	0 - 0.2
ZrO <sub>2</sub>	:	2.2 - 3.3
ZrO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	:	>3.0 - < 4.4
MgO	:	0 - 1.5
ZnO	:	1.3 - 2.4
SrO	:	0 - 1.2
BaO	:	0 - 1.5
K <sub>2</sub> O	:	0 - 1.3
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0 - 2
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0 - 0.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	<0.02

[0073]

유리하게는, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서 불가피한 미량을 제외하고는 할라이드가 없다. 할라이드 사용과 관련한 문제(부식, 오염)은 상기에서 언급하였다. 따라서, 바람직하게는 본 발명에 따른 유리-세라믹물질을 제조할 때 원료 물질로써 자발적으로 할라이드를 첨가하지는 않는다.

[0075]

유리하게는, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서 불가피한 미량(상기 참조)을 제외하고는 포스페이트가 없다. 포스페이트는 특히 유백광을 만들기 쉽다. 따라서, 바람직하게는 본 발명에 따른 유리-세라믹물질을 제조할 때 원료 물질로써 자발적으로 포스페이트를 첨가하지는 않는다.

[0076]

가장 유리하게는, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질에서는 이들의 불가피한 미량은 제외하고는 할라이드 및 포스페이트가 없다.

[0077]

본 발명의 제 2 주제에 따르면, 본 발명은 요리판, 조리 기구, 전자 레인지 판, 화로 창문, 화로 문 또는 창문, 열분해 또는 촉매 로(furnace)를 위한 뷰(view) 창문, 렌즈 아이템, 도자기 식기 아이템, 인공 요소(element) 또는 충격보호용 일부분과 같은 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항의 유리-세라믹 물질로 만들어진 제품과 관련이 있다.

[0078]

본 발명의 제 3 주제에 따르면, 본 발명은 리튬 알루미노실리케이트 유리, 전술한 본 발명에 따른 유리-세라믹 물질의 전구체이다. 본 발명에 따른 유리-세라믹물질을 위한 상기 언급된 조성물을 가진 리튬 알루미노실리케이트는 효과적이며 신규하다.

[0079]

본 발명의 제 4 주제에 따르면, 본 발명은 상기 언급된 본 발명에 따른 유리-세라믹 물질을 제조하는 방법과 관련이 있다. 통상적으로 상기 방법은 세라믹화를 위한 조건에서 상기 유리-세라믹물질의 전구체인 리튬 알루미노실리케이트 유리, 또는 미네랄 차지(미네랄 차지), 리튬 알루미노실리케이트 유리 자체의 전구체를 열처리하는 것을 포함한다. 상기 세라믹화 처리는 그 자체로(per se) 알려져 있다.

[0080]

특징적으로, 본 발명에 따른 방법은 앞서 상세히 설명한 본 발명에 따른 유리-세라믹 물질의 그것에 대응되는 중량 조성물을 가지는 유리 또는 미네랄 차지를 가지고 수행된다.

[0081]

본 발명의 제 4 주제에 따르면, 본 발명에 따른 유리-세라믹물질로 이루어진 제품을 제조하기 위한 방법과 관련

이 있다. 통상적으로 상기 방법은 하기의 3개의 연속적인 단계를 포함한다: (a) 유효량이고, 과량이 아닌 적어도 하나의 청정제를 포함하는 리튬 알루미노실리케이트 유리, 또는 상기 유리의 전구체인 미네랄 차지를 용융(melting)시키며; 이후 얻어진 용융 유리를 청정(fining)시키며; (b) 얻어진 청정, 용융 유리 냉각(cooling) 및, 동시에, 이를 원하는 제품을 위해 바람직한 형상으로 성형(forming); 및 (c) 상기 성형유리를 세라믹화(ceramming)하는 단계를 포함한다.

[0082] 특징적으로, 고려대상인 본 발명에 따른 상기 유리 또는 상기 미네랄 차지는 앞서 상세히 설명한 본 발명에 따른 유리-세라믹 물질의 그것에 대응되는 중량 조성물로 존재한다.

[0083] 상기 언급된 성형(shaping) 단계는 시트를 얻기 위해 롤러 사이에서 롤링한다.

[0084] 고려대상인 상기 유리는 150 분 이하에서 세라믹화 될 수 있다.

[0085] 상기 성형된 유리의 세라믹화는 유리하게는 1000°C 미만에서, 바람직하게는 미만 950°C에서 150 분 이하 미만으로 수행된다. 본 발명에 따른 유리-세라믹 물질은 예측하기 어려울 정도로 상기와 같은 짧은 세라믹화 시간을 얻는 것이 가능하다.

[0086] 상기 언급한 세라믹화 시간은 650°C 내지 최대 세라믹화 시간(1000°C 미만), 바람직하게는 650°C 내지 950°C 미만까지 경과된 시간에 대응되는 것이며; 상기 세라믹화 시간은 핵형성 및 결정 성장 상(growth phases)에 대응되는 것이다.

[0087] 상기 세라믹화 시간은 650°C 온도까지 도달하는 데 요구되는 시간 또는 최대 온도로부터 냉각되는 시간을 포함하지는 않는다.

[0088] 상기 세라믹화 시간은 150 분 이하일 수 있음은 전술되어 있다. 심지어 120 분 이하, 90 분 이하일 수도 있다. 본 발명에 따른 유리-세라믹물질은 이렇게 예측불가능할 정도로 짧은 세라믹화 시간을 가질 수 있다.

[0089] 본 발명에 따른 다양한 구현예의 변형으로써, 650°C 온도까지 1시간이내에 도달되며(성형품의 온도로부터 출발된 경우), 가장 바람직하게는 30분 미만; 및/또는 얻어진 유리-세라믹 물질이 최대 세라믹 온도로부터 적어도 40°C까지 10 분 미만내로 냉각된다.

### 실시예

[0091] 상기 발명은 하기에서 실시예 및 첨부된 도면과 함께 설명된다.

[0092] 전구체 유리의 1 kg 배치를 생산하기 위해, 하기의 표 1의 제 1 파트에 있는 정해진 비율(산화물로 표시)의 원료물질을 하기와 같이 조심스럽게 혼합하였다.

[0093] 혼합물을 용융을 위해 백금 도가니에 두었다. 채워진 도가니를 1400°C에서 예열된 로내에 두었다. 이들은 하기와 같은 용융 사이클이 수행된다: (i) 2°C/분의 비율로 1650°C까지 온도를 올리고, (ii) 12 시간동안, 1650°C에서 유지.

[0094] 이후 도가니를 로로부터 제거하며, 상기 용융 유리를 예열된 철판으로 붓는다. 4mm 두께로 둘 시킨다. 약 20 cm x 30 cm 유리플레이트를 얻는다. 이들은 1시간 동안 650°C에서 어닐링 되며, 서서히(gently) 냉각된다.

[0095] 상기 얻어진 유리 플레이트는 통상적으로 매우 투명하다.

[0096] 이들은 이후 하기와 같이 특정한 세라믹화(crystallization) = 핵형성(nucleation) + 결정 성장(crystal growth) 처리를 한다. 상기 유리 플레이트는 30°C/분의 히팅 비율로 650°C까지 히팅된다. 이 후 이들은 40 분동안 820°C로 히팅되고 10분 동안 820°C에서 유지된다. 마지막으로 이들은 10°C/분의 히팅비율로 820°C 내지 900°C로 히팅되며, 15분 동안 900°C로 유지된다.

[0097] 상기에서 얻어진 유리-세라믹물질은 상기 표 1의 제 2 파트에서 표시된 것과 같은 성질을 갖는다.

[0098] 투과도 T는 3mm 두께의 유리-세라믹물질 샘플 위에서 측정되었다.  $T_{10}$  및  $T_{60}$  (nm로 표시)은 투과도 T가 각각 10 및 60 %를 초과할 때 가장 낮은 파장에 대응하는 값이다; 이들 투과도의 차이가 유백광(opalescence)을 나타낸다.

- [0099]  $L^*$ ,  $a^*$  및  $b^*$  의 칼라 포인트는 전술한 바(표준 조명기 C를 이용해 측정된 CIE/1976 Lab 공간에서 밝기 및 칼라 코디네이터)와 같다. 이들은 3mm 두께의 샘플위에서 평가되었다.
- [0100] 열팽창계수는 수평 팽창계(horizontal dilatometry)에 의해 측정되었다 ( $25^\circ\text{C}$  ~  $700^\circ\text{C}$ ).
- [0101] 결정의 크기(세라믹화시에 생성된 것)는 통상적으로 연마된(polished) 유리-세라믹물질 샘플위에 X-ray 회절 기술을 사용하여 측정되었다( $\phi=32\text{mm}$ ; 두께 = 3 mm). 상기 크기는 당업자에게 알려진 리트벨트 분석(Rietveld analysis)에 의해 얻어진 회절패턴(diffractograms (X-ray))으로부터 계산된 것이다. 상기 값은 가장 근접한 10의 자리수로 반올림된다(예컨대, 34는 30에 해당되며, 57은 60에 대응된다.).
- [0102] 상기 표 1에 포함된 정보를 보면 본 발명의 장점이 확인된다.
- [0103] C1 내지 C5는 비교 실시예이다.
- [0104] 비교 실시예 C1의 유리-세라믹 물질은 약한 유백광을 띤다( $T_{60}-T_{10}$ 값은 매우 높다). 이들의  $\text{TiO}_2$  함량은 너무 낮다. 따라서 그것의 밝기  $L^*$ 은 너무 약하다. 그것의 결정 크기는 최적화되지 않았다.
- [0105] 비교 실시예 C2의 유리-세라믹 물질은 약한 유백광을 띤다( $T_{60}-T_{10}$ 값은 매우 높다). 이들의  $\text{SnO}_2$  함량은 너무 낮다. 따라서 그것의 밝기  $L^*$ 은 너무 약하다. 그것의 결정 크기는 최적화되지 않았다.
- [0106] 비교 실시예 C3에서 "유리-세라믹물질"은 세라믹화되지 않았다. 따라서,  $\text{ZrO}_2$  함량은 너무 낮고, 보다 일반적으로 핵형성제 함량은 너무 낮다( $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SO}_2$  : 2.9 중량%).
- [0107] 비교 실시예 C4에서 유리-세라믹물질은 특히 누적된  $\text{TiO}_2$  (1.6%) 및  $\text{SnO}_2$  (0.4%)함량:  $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$  : 2% 때문에, 옅은 노란색 (" $a^*$ " 칼라 코디네이터 및  $T_{10}$ 값으로 확인)을 띤다.
- [0108] 비교 실시예 C5에서 유리-세라믹물질은 경미하게 불투명하다. 이들의  $\text{B}_2\text{O}_3$ 함량은 매우 높다. 결과적으로 큰 결정이 형성된다. 이들의 불리한 점은 상기 경미한 유백광과 같다.
- [0109] 실시예 1 내지 7은 본 발명을 보여준다.
- [0110] 실시예 1에서 유리-세라믹물질은 상대적으로 높은 양의  $\text{SnO}_2$  (0.8%)을 포함한다. 따라서, 상대적으로 높은  $T_{60}$ ,  $T_{60}-T_{10}$  차이 및 " $a^*$ " 칼라 코디네이터 값이 관찰된다. 그 결과는 허용되는 수준이다.
- [0111] [0099] 실시예 2 및 4에서 유리-세라믹물질이 특히 바람직하다. 이들은 낮은  $T_{10}$ 값, 낮은  $T_{60}-T_{10}$ 값, 낮은 열팽창계수 및 상당히 유리한 결정 크기를 갖는다. 이러한 양호한 결과가 짧은 세라믹화 시간내에서 얻어진다. 이러한 짧은 세라믹화 시간은 모든 실시예(아래 참조)에서 동일(73분)하다.
- [0112] 실시예 3에서 유리-세라믹물질은 낮은  $\text{TiO}_2$  함량을 가진다. 예측불가능할 정도로, 그러한 낮은  $\text{TiO}_2$  함량으로 세라믹화가 가능했으며, 표시된 시간내에서 수행될 수도 있었다. 그러나 그러한  $T_{60}-T_{10}$  및  $b^*$  칼라 코디네이터 값은 가지는 경우, 유백광의 경향이 보인다. 그럼에도 불구하고 그러한 결과는 허용될 수 있는 수준이다.
- [0113] [00101] 실시예 5는 본 발명에 따른 조성물로써  $\text{MgO}$ 가 없는 조성물을 포함하는 유리-세라믹 물질을 보여준다. 이들 결과는 칼라 및 투과에서 우수하다. 상기 투과에 관하여, 상기 우수한 결과는 결정 크기(매우 작은)에 의해 설명될 수 있다. 그러나,  $\text{MgO}$ 의 부존재는 열팽창계수에는 바람직하지 않다. 그럼에도 전체적인 결과는 매우 양호하다.
- [0114] 실시예 6은 본 발명에 따른 조성물로써  $\text{MgO}$ 가 없는 조성물을 포함하는 유리-세라믹 물질을 보여준다.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 의 존재 때문에 열팽창계수가 보다 높다. 유사하게  $b^*$  칼라 코디네이터 값도 허용한계(tolerable limit (12))에 가깝다.
- [0115] 실시예 7에서 유리-세라믹물질은 소량의  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 포함한다. 상기 소량이 투명성에 나쁜 영향을 미치지는 않는다. 이들 실시예 7은 비교 실시예 C5와 병행해서 감안할 수 있다. 상기 소량의  $\text{B}_2\text{O}_5$ 에서 결정 크기는 알려진 바람직한 범위내에 있다. 상기 유리-세라믹물질은 매우 투명한 무색이며, 유리한 열팽창계수를 갖는다.
- [0116] [00104] 첨부된 도면은 2개의 3mm(밀리미터) 두께의 유리-세라믹 물질의 투과 곡선(nm로 표시되는 파장에 대해 % 투과도로 표시)을 보여준다. 상기 샘플은 유리-세라믹 플레이트로부터 32mm 직경 디스크를 커팅하여 제조된다. 그 후 디스크(4 mm 두께)는 양면을 연마하여 두께 3mm로 한다. 하나의 샘플은 실시예 4의 물질(도면

에서는 "4"로 표시) 및 다른 나머지 샘플은 비교 유리-세라믹물질(도면에서 "C" 으로써, KERALITE<sup>®</sup>, EP 0 437 228에 개시된 TiO<sub>2</sub>-포함 유리-세라믹물질)이다. KERALITE<sup>®</sup> 제한적으로 해석되어서는 안되며, 첨부된 청구항에서 기재된 본 발명의 폭넓은 사상과 별개가 아닌, 수 많은 변형이 가능한 것으로 해석되어야 한다.

[표 1]

TABLE I

Composition (%)									
Examples	C1	C2	C3	C4	C5	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	68.4	68.6	69.3	68.4	67.9	68.1	68.6	68.4	67.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.2	20.2	20.7	20.2	19.8	20.1	20.2	20.2	20.1
Li <sub>2</sub> O	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.4
MgO	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
ZnO	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	2.0
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.6	0.6	1.6	1.2	0.6	0.6	1.2	1.4
ZrO <sub>2</sub>	3.7	3.3	1.9	2.3	2.7	3.3	3.1	3.5	2.7
BaO	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.4
SnO <sub>2</sub>	0.4	0.2	0.4	0.4	0.8	0.4	0.4	0.4	0.3
ScO									0.4
K <sub>2</sub> O									0.4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>									1.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									1.6
									1.4
									0.8
									2.0
									1.5
									0.8
									0.8
									0.8

Properties after ceramic									
Examples	C1	C2	C3	C4	C5	1	2	3	4
Transmission									
T <sub>in</sub> (mm)	324	329	302	362	359	347	311	327	344
T <sub>out</sub> (mm)	447	406	332	395	420	414	372	392	383
T <sub>in</sub> -T <sub>out</sub> (mm)	123	77	30	33	70	67	41	65	39

[0118]

· Appearance <sup>a</sup>		SOP	SOP	VTR	SYW	SOP	VTR						
Color	L*	89.8	91.8	96.6	95.1	93.2	91.1	95.4	92.4	95.6	95.0	91.4	95.3
a*	-0.7	-0.6	-0.2	-1.4	-1.6	-0.7	-0.5	-0.6	-0.7	-0.6	-1.3	-0.8	-1.0
b*	12.6	8.8	0.5	4.6	9.0	7.8	3.2	7.1	3.0	3.1	11.6	3.6	4.0
CTE (25°C~700°C) (10 <sup>6</sup> K <sup>-1</sup> )	1.2	-0.1	36.8	-1.1	0.8	-0.3	-1.6	-1.3	-1.3	-2.1	-3.1	-2.0	0.4
Size of β-quartz crystals (nm)	60	60	NCR	40	70	40	50	50	30	20	40	50	30

[0119]

[0120] #: SOP: slightly opalescent(경미하게 유백광인); VTR: very transparent(매우 투명); SYW: slightly yellow(경미한 노랑);

[0121] ##: NCR: Not crystallized(비결정).

### 산업상 이용 가능성

[0122] 본 발명은 일반적인 유리-세라믹 물질, 이들의 전구체 유리, 유리-세라믹 물질을 포함하는 제품 및 유리-세라믹 물질을 제조하는 방법에 관한 것으로써, 주 결정상으로써  $\beta$ -석영을 포함하는 유리-세라믹 물질, 이들의 전구체 유리 물질 뿐만 아니라 유리-세라믹 물질에서도 가시광 스펙트럼에서도 필수적으로 투명하며 무색인 유리-세라믹 물질, 이들을 포함하는 제품 및 이들을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0090] 도 1은 (i) 본 발명의 한 구현예(실시예 4)에 따른 유리-세라믹 물질 및 (ii) 비교예(KERALITE<sup>®</sup>, 하기에 개시된 TiO<sub>2</sub>를 포함하는 유리-세라믹 물질)의 투과 곡선(transmission curve) 보여준다.

도면

도면1

