



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 899**

51 Int. Cl.:
C03C 3/112 (2006.01)
C03C 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06763962 .5**
96 Fecha de presentación : **29.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1899276**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.03.2008**

54 Título: **Preparación de vitrocerámicas de β -cuarzo y/o β -espodumeno, de artículos hechos de dichas vitrocerámicas; vitrocerámicas, artículos hechos de dichas vitrocerámicas y vidrios precursores.**

30 Prioridad: **30.06.2005 FR 05 06684**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.05.2011

73 Titular/es: **EUOKERA**
B.P. 1
77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es: **Comte, Marie**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 359 899 T3

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

DESCRIPCIÓN

Preparación de vitrocerámicas de β -cuarzo y/o β -espodumeno, de artículos hechos de dichas vitrocerámicas; vitrocerámicas, artículos hechos de dichas vitrocerámicas y vidrios precursores.

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a:
- un método de preparación de vitrocerámicas que contienen una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es);
 - un método de preparación de artículos hechos de dichas vitrocerámicas;
- 10
- nuevas vitrocerámicas que contienen una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es);
 - artículos hechos de dichas nuevas vitrocerámicas; y
 - vidrios de aluminosilicato de litio, que son precursores de dichas nuevas vitrocerámicas.

- 15 La presente invención se refiere a la incorporación, dentro de las composiciones, de dichas vitrocerámicas y vidrios, de compuestos originales para asegurar la función de agente para afinar el vidrio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 20 Las vitrocerámicas que contienen una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es) son materiales que se conocen *per se*, y que se obtienen mediante tratamiento con calor de vidrios o cargas inorgánicas. Estos materiales se usan en diversos contextos y, particularmente, como sustrato para placas de cocina y como ventanas corta-fuegos.

Se conocen vitrocerámicas transparentes, opalescentes, o incluso opacas de diversos colores.

- 25 La preparación de artículos hechos de una vitrocerámica de β -cuarzo y/o β -espodumeno convencionalmente comprende tres etapas sucesivas principales:
- una primera etapa de fundir un vidrio inorgánico o una carga, que es un precursor de dicho vidrio, que se realiza generalmente a entre 1.550 y 1.650°C,
 - una segunda etapa de enfriar y conformar el vidrio fundido obtenido, y
 - una tercera etapa de cristalización o ceramización del vidrio enfriado y conformado, mediante un tratamiento con calor apropiado.
- 30

Una vez completada la primera etapa de fusión, es importante retirar inclusiones gaseosas lo más eficazmente posible de la masa de vidrio fundido. Con este fin, al menos un agente de afinado se incorpora dentro de ésta.

- 35 Generalmente se usa óxido de arsénico (As_2O_3) en los métodos usados hasta la fecha, típicamente a más del 0,1% en peso y a menos del 1% en peso. También se usa óxido de antimonio (Sb_2O_3) en contenidos superiores.

- 40 En vista de la toxicidad de estos productos y de las más drásticas reglas en vigor (en referencia a la seguridad y la protección del medioambiente), se busca minimizar, incluso evitar, la incorporación de estos productos, y se buscan otros compuestos que sean menos tóxicos, incluso no tóxicos y que sean eficaces como agentes de afinado.

Además, por razones obvias de economía, no se desea modificar las condiciones operatorias del método industrial empleado actualmente. Particularmente, no se desea operar a mayor temperatura, lo que podría implicar gastar más energía y podría agravar los problemas de corrosión.

De este modo, se buscan compuestos diferentes de óxido de arsénico y óxido de antimonio, que sean eficaces en las mismas condiciones operatorias como agentes de afinado (compuestos que sustituyan, al menos parcialmente, ventajosamente de forma total, a dichos óxidos) del vidrio que se va a ceramizar.

5 Además de su papel como agente de afinado, el óxido de arsénico puede incorporarse para otorgar un color oscuro a la vitrocerámica que lo contiene. Con este fin, reacciona con el vanadio presente; reduce dicho vanadio durante la ceramización. En el vidrio precursor, el vanadio que está presente se añade en general a una tasa de aproximadamente el 0,2% en peso - está, de este modo, principalmente en estado oxidado. Sin embargo, durante la ceramización, la reacción entre el arsénico y el vanadio nunca está completa. La reacción tiene tendencia a continuar cuando la vitrocerámica se calienta adicionalmente. De este modo, se observa una disminución de la transmisión en el espectro visible e infrarrojo cuando la vitrocerámica se somete a un tratamiento, conocido como "envejecimiento", de 100 horas a 700°C. En vista de lo anterior, se desea vivamente que los compuestos que sustituyen al óxido de arsénico, que se proponen como agentes para afinar el vidrio, no alteren la obtención, después de la ceramización, del color oscuro, cuando se desea, y sería además ventajoso que aseguren una mayor estabilidad de dicho color oscuro con envejecimiento.

De acuerdo con la técnica anterior, se ha propuesto usar, como agente para afinar vidrios, precursores de vitrocerámicas (que contienen una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es)), óxido de estaño (SnO_2).

Las solicitudes de patente JP 11 100 229 y 11 100 230 describen, de este modo, el uso de óxido de estaño (SnO_2), en solitario o en combinación con cloro (Cl), a la tasa de:

SnO_2 : 0,1-2% en peso

Cl: 0-1% en peso.

25 Las solicitudes DE 19 939 787.2 y WO 02/16279 mencionan el uso de óxido de estaño (SnO_2), óxido de cerio (CeO_2), y compuestos que contienen sulfato o cloro. Estos documentos ilustran, más particularmente, el uso de óxido de estaño que está incorporado a menos del 1% en peso. En dichos documentos no se encuentra ninguna especificación sobre la eficacia de afinado obtenida.

El inventor, al afrontar este problema técnico de proporcionar agentes de afinado que sustituyan, al menos parcialmente, a As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , estudió la eficacia de SnO_2 y demostró que este compuesto no es completamente satisfactorio en solitario.

La eficacia de SnO_2 , como agente que afina vidrios precursores de vitrocerámicas, aumenta con la cantidad de dicho SnO_2 incorporado. Es posible, de este modo, obtener buenos resultados con respecto al afinado de dichos vidrios, buenos resultados que son casi comparables con los obtenidos hasta la fecha, particularmente con As_2O_3 , usando cantidades adecuadas de SnO_2 . La incorporación de estas cantidades adecuadas, que son eficaces desde un punto de vista del afinado, es, sin embargo, perjudicial:

- en primer lugar, debido a la baja solubilidad de SnO_2 en el vidrio. Se observan muy rápidamente problemas de desvitrificación y dificultades de implementación de la fusión, y
- en segundo lugar, debido al poder reductor de SnO_2 . El SnO_2 puede reducir óxidos de metales de transición que estén presentes en el vidrio, particularmente óxido de vanadio que se usa habitualmente para producir vitrocerámicas oscuras y, por lo tanto, para influir fuertemente en el color de la cerámica que se busca. En su presencia, en las cantidades que son eficaces para el afinado del vidrio precursor, el color de la vitrocerámica final es difícil de controlar.

De este modo, apenas es suficiente proponer el uso de SnO_2 como agente de afinado eficaz en lugar de los agentes de afinado convencionales (As_2O_3 y/o Sb_2O_3).

El inventor, en referencia al problema técnico, ensayó el uso conjunto de SnO_2 y Cl. Los resultados obtenidos son mucho menos interesantes que los obtenidos con los medios de la invención que se describen a continuación (véase la Tabla 1, más adelante).

De acuerdo con la técnica anterior, se ha descrito la incorporación conjunta de flúor y un óxido de un elemento multivalente (un elemento que puede existir con diversas valencias) en composiciones de vidrio o vitrocerámicas. Dicha incorporación no se ha descrito, que sepa el inventor, en referencia al problema de afinado de vidrios, que son precursores de vitrocerámicas de β -cuarzo y/o β -espodumeno.

De este modo, la Patente de Estados Unidos N° US-A-6.673.729 describe vitrocerámicas de β -cuarzo y/o de queatita, que pueden contener flúor (del 0 al 0,6% en peso) y al menos un agente para afinar el vidrio (generalmente del 0,5 al 2% en peso), que se selecciona particularmente entre As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 ... En los Ejemplos solamente se ilustra el uso de As_2O_3 y Sb_2O_3 . Las composiciones indicadas para estas vitrocerámicas, que se pretende que constituyan sustratos, que se usan por ejemplo para preparar reflectores, son estrictas (deben mencionarse en particular: $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: del 0,5 al 3% en peso, $\text{MgO} + \text{ZnO} < 0,3\%$ en peso y $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,02\%$ en peso). Dichas vitrocerámicas tienen una fuerte transmisión en el espectro cercano al infrarrojo y, en la superficie, una capa que es vítrea y tiene cierta rugosidad. La presencia de flúor muestra ser ventajosa para reducir la viscosidad, a alta temperatura, de los vidrios precursores y eventualmente para aumentar la resistencia mecánica de las vitrocerámicas.

Es mérito del inventor haber demostrado, en dicho contexto, el interés de una combinación de "flúor + al menos un óxido de un elemento multivalente (al menos un óxido de un elemento que puede existir con diversas valencias)", haber observado sorprendentemente que dicha combinación de "flúor + al menos un óxido de un elemento multivalente" es eficaz como agente de afinado, estando el SnO_2 incorporado, cuando lo está, a un bajo contenido en dicha combinación, de modo que los problemas expuestos anteriormente se minimicen, incluso se eviten. También es mérito del inventor haber observado que dicha combinación, que es eficaz como agente de afinado, también es eficaz en referencia al problema técnico de la estabilidad del color.

25 SUMARIO DE LA INVENCION

De acuerdo con un primer objeto, la presente invención se refiere a un método de preparación de una vitrocerámica que contiene una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es), un método que comprende tratar con calor un vidrio de aluminosilicato de litio, que es un precursor de dicha vitrocerámica, en condiciones que aseguren su ceramización.

De forma característica, en el contexto de la implementación de dicho método, el vidrio tratado contiene flúor en una cantidad dada y al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 , en una cantidad dada, como agente de afinado.

De acuerdo con un segundo objeto, la presente invención se refiere a un método de preparación de un artículo hecho de una vitrocerámica que contiene una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es), método que comprende:

- fundir un vidrio de aluminosilicato de litio o una carga, que es un precursor de dicho vidrio; conteniendo dicho vidrio o dicha carga una cantidad eficaz y no excesiva de al menos un agente de afinado; seguido de afinar el vidrio fundido obtenido;
- enfriar el vidrio afinado fundido obtenido, y, simultáneamente, conformarlo en la forma deseada para el artículo buscado; y
- ceramizar dicho vidrio conformado.

De forma característica, dentro del contexto de realizar dicho método, el vidrio o la carga precursora contiene, como agente de afinado, flúor en una cantidad dada y al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 , en una cantidad dada.

De acuerdo con un tercer objeto, la presente invención se refiere a nuevas vitrocerámicas que contienen una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es), que pueden obtenerse mediante dichos métodos de la invención anteriores.

De acuerdo con un cuarto objeto, la presente invención se refiere a artículos hechos de dicha nueva vitrocerámica, vitrocerámica que contiene conjuntamente flúor y al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, en su composición.

5 De acuerdo con un quinto objeto, la presente invención se refiere a vidrios de aluminosilicato de litio, que son precursores de vitrocerámicas de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10 Dentro del contexto de la realización de los dos métodos anteriores de la invención (métodos que se conocen *per se*), flúor (F) y al menos un óxido de un elemento multivalente, seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, se incorpora, de manera original y característica, como agente de afinado del vidrio precursor.

De acuerdo con estos dos primeros objetos, la presente invención se refiere en otros términos al uso conjunto de flúor y al menos un óxido de un elemento multivalente, seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, como agente para afinar un vidrio precursor de una vitrocerámica o de un artículo hecho de una vitrocerámica (una vitrocerámica de β-cuarzo o y/o β-espodumeno).

15 La combinación de "flúor + al menos un óxido de un elemento multivalente" seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, V₂O₅ y MnO₂, cuyas eficacias como agente de afinado se demostraron en el contexto de la invención, puede incorporarse en sustitución total o parcial de otros agentes de afinado, particularmente agentes de afinado convencionales AS₂O₃ y/o Sb₂O₃.

20 Por lo tanto, no se excluye que los vidrios o cargas precursoras, que se usan en los métodos de la invención, contengan otros agentes de afinado, además de dicha combinación, (diferentes de AS₂O₃ y/o Sb₂O₃ o AS₂O₃ y/o Sb₂O₃, en una cantidad que es menor que de acuerdo con la técnica anterior). Sin embargo, preferentemente, dichos vidrios o cargas precursoras no contienen, a excepción de trazas inevitables, ni arsénico, ni antimonio. De forma particularmente preferente, dichos vidrios o cargas precursoras no contienen, a excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio ni ningún otro agente de afinado.

25 Las eficacias de dicha combinación de "flúor + al menos un óxido de un elemento multivalente" seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, como agente de afinado, son inesperadas.

Ciertamente:

30 - el experto en la materia conoce, desde hace mucho tiempo, el uso de compuestos multivalentes como agente de afinado. A alta temperatura, se promueve su forma reducida y su reducción implica una liberación de oxígeno que promueve el afinado. Sin embargo, para fusiones de vidrio que se realizan a alta temperatura (> 1.550°C), se sabe que el arsénico es mucho más eficaz que otros elementos multivalentes...

35 - el experto en la materia conoce la influencia del flúor sobre la viscosidad (véase particularmente las enseñanzas del documento US-A-6.673.729 recordado anteriormente). Se sabe, sin embargo, que dicho flúor nunca ha constituido, *per se*, un agente de afinado eficaz y que su presencia, en una gran cantidad, puede ser perjudicial para la transparencia del producto final.

40 Se observaría que dicho flúor acentúa (maximiza) la acción de dicho al menos un óxido de un elemento multivalente, seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, dentro de la combinación de "flúor + al menos un óxido de un elemento multivalente" seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂.

45 Además, dicho flúor no tiene ningún efecto significativo sobre la reducción de óxido de vanadio y, por lo tanto, ningún efecto significativo sobre la coloración por dicho óxido de vanadio. En esto, éste es también un socio interesante en el afinado de dicho al menos un óxido de un elemento multivalente, que es tanto más interesante en cuanto que la resistencia del color al envejecimiento también mejora.

Ya se ha entendido que, en el contexto de la realización de los métodos de la invención, la combinación de "flúor + al menos un óxido de un elemento multivalente" seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, contiene uno o más de dichos óxidos (en una mezcla). Ventajosamente, la combinación contiene solamente uno de dichos óxidos.

En el contexto de los métodos de la invención, se recomienda más particularmente usar óxido de estaño (SnO_2) y/o óxido de vanadio (V_2O_5) como óxido de un elemento multivalente.

5 En referencia al uso de óxido de estaño, se recuerda, en este caso, lo que se ha descrito en la introducción del presente texto. El uso de dicho óxido de estaño en cantidades significativas es perjudicial. Se recomienda no usarlo a más del 0,7% en peso, ventajosamente en una cantidad menor del o igual al 0,5% en peso.

En el contexto de la realización de los métodos de la invención:

- 10
- el flúor se añade en una cantidad de entre el 0,1 y el 2% en peso (una parte de dicho flúor añadido se evapora durante la fusión y el afinado, y la vitrocerámica final contiene menos de éste);
 - dicho al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 , se añade en una cantidad de entre el 0,2% y el 2% en peso; incorporándose el SnO_2 en no más del 0,7% en peso, incorporándose ventajosamente en no más del 0,5% en peso.

15 El experto en la materia puede optimizar el uso conjunto de dicho flúor y al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 , en un contexto de afinado de vidrios, que son precursores de vitrocerámicas de β -cuarzo y/o β -espodumeno. Dicho uso, en el contexto de la realización de los métodos de la invención descritos anteriormente, puede, a partir de vidrios nuevos o no nuevos, conducir a vitrocerámicas que sean o no, nuevas.

20 Los métodos de la invención, como se han descrito anteriormente, se realizan ventajosamente para la preparación de vitrocerámicas, cuyas composiciones, en peso, se especifican a continuación.

De acuerdo con su tercer objeto, la presente invención se refiere a nuevas vitrocerámicas que contienen una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es), que pueden obtenerse mediante dichos métodos de la invención anteriores.

25 Dichas nuevas vitrocerámicas tienen una composición expresada como porcentajes en peso de óxidos y de flúor, que están constituidas esencialmente por:

SiO_2	60-72
Al_2O_3	18-23
LiO_2	2,5-4
MgO	0,5-2
ZnO	1-3
TiO_2	1,5-3,5
ZrO_2	0-2,5
BaO	0-2
SrO	0-2
CaO	0-2
Na_2O	0-1,5
K_2O	0-1,5
P_2O_5	0-5
B_2O_3	0-3
F	0,05-1, ventajosamente 0,05-0,3; y

al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, dicho óxido o la suma de dichos óxidos, que están, de este modo, presentes cada uno a la tasa de al menos el 0,15%, representando entre el 0,2 y el 2%; estando SnO₂, si está incorporado, presente como máximo solamente a la tasa del 0,7%.

- 5 Se da la indicación de que la composición en cuestión "está constituida esencialmente por" la lista dada de los óxidos y de flúor. Esto significa que, en dichas composiciones, la suma de los óxidos y del flúor que se enumeran representa al menos el 95%, generalmente al menos el 98% en peso. No se excluye de hecho encontrar, en bajas cantidades, otros compuestos dentro de dichas composiciones, tales como lantano, itrio, colorantes (véase más adelante).
- 10 Nuevas vitrocerámicas de la invención tienen ventajosamente la composición dada anteriormente, con:

BaO	0-1
SrO	0-1
CaO	0-1
Na ₂ O	0
K ₂ O	0.

- 15 En la solicitud EP-A-O 437 228, el Solicitante describe vitrocerámicas, que tienen propiedades interesantes, que particularmente pueden ceramizarse rápidamente. Dichas vitrocerámicas son ventajosamente objeto de la presente invención. De este modo, las vitrocerámicas también constituyen una parte del tercer objeto de la invención, vitrocerámicas, cuya composición expresada como porcentajes en peso de óxidos y flúor, está constituida esencialmente por:

	SiO ₂	65-70
	Al ₂ O ₃	18-19,8
	Li ₂ O	2,5-3,8
	MgO	0,55-1,5
	ZnO	1,2-2,8
	TiO ₂	1,8-3,2
	BaO	0-1,4
	SrO	0-1,4
con	BaO + SrO	0,4-1,4
con	MgO + BaO + SrO	1,1-2,3
	ZrO ₂	1,0-2,5
	Na ₂ O	0-<1,0
	K ₂ O	0-<1,0
con	Na ₂ O + K ₂ O	0-<1,0
con	2,8Li ₂ O + 1,2ZnO/ 5,2MgO	>1,8
	F	0,05-1, ventajosamente 0,05-0,3; y

- 20 al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, dicho óxido o la suma de dichos óxidos, que están, de este modo, presentes cada uno a la tasa de al menos el 0,15%, representando entre el 0,2 y el 2%; SnO₂, si está incorporado, estando presente como máximo solamente a la tasa del 0,7%.

En la Solicitud EP-A-1 398 303, el Solicitante describe vitrocerámicas del mismo tipo, que están mejoradas en referencia al problema de desvitrificación. Dichas vitrocerámicas también son objeto de la presente invención. De este modo, las vitrocerámicas también constituyen una parte del tercer objeto de la presente invención, vitrocerámicas, cuya composición, expresada como porcentajes en peso de óxidos y flúor, está constituida esencialmente por:

5

	SiO ₂	65-70
	Al ₂ O ₃	18-20,5
	Li ₂ O	2,5-3,8
	MgO	0,55-1,5
	ZnO	1,2-2,8
	BaO	0-1,4
	SrO	0-1,4
con	BaO + SrO	0,4-1,4
con	MgO + BaO + SrO	1,1-2,3
	Na ₂ O	0-<1
	K ₂ O	0-<1
con	Na ₂ O + K ₂ O	0-<1
con	(2,8 Li ₂ O + 1,2 ZnO)/5,2 MgO >	1,8
	TiO ₂	1,8-3,5
	ZrO ₂	0,8-1,6
con	$\frac{TiO_2}{ZrO_2} > 2,2$	
	F	0,05-1, ventajosamente 0,05-0,3; y

al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, dicho óxido o la suma de dichos óxidos, que están, de este modo, presentes cada uno a la tasa de al menos el 0,15%, representando entre el 0,2 y el 2%; SnO₂, si está incorporado, estando presente como máximo solamente a la tasa del 0,7%.

10

En las composiciones dadas anteriormente, los óxidos de un elemento multivalente en cuestión se seleccionan entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂. Dichos óxidos se incorporan, de forma independiente o en combinación, en las cantidades indicadas anteriormente y preferentemente en las cantidades a continuación:

SnO ₂	0-0,7, 0-0,5
ventajosamente	
MnO ₂	0-2
V ₂ O ₅	0-1 (la cantidad de V ₂ O ₅ está ventajosamente limitada en la medida en que este elemento puede generar un color muy oscuro).

15

Las nuevas vitrocerámicas de la invención contienen ventajosamente flúor (entre el 0,05 y el 1% en peso, ventajosamente entre el 0,05 y el 0,3% en peso: se recuerda por cierto, en este caso, que una parte del flúor añadido se volatiliza) y al menos un óxido de un elemento multivalente, seleccionado entre SnO₂, MnO₂, y V₂O₅ (entre el 0,2 y el 2% en peso). Estos dos tipos de compuestos han desarrollado una sinergia durante el afinado de los vidrios precursores.

20

Como se ha expuesto anteriormente, las vitrocerámicas de la invención pueden contener colorantes. Su composición puede contener, por lo tanto, una cantidad eficaz (en referencia al efecto de

5 coloración buscado) de al menos un colorante. Dicho al menos un colorante se selecciona ventajosamente entre CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 y CeO_2 (tomados de este modo en solitario o en combinación). Se ha observado anteriormente que V_2O_5 se usa habitualmente para obtener vitrocerámicas oscuras. Se ha observado anteriormente que el afinado de acuerdo con la invención es particularmente eficaz ya que refuerza la resistencia de la coloración al envejecimiento.

10 Las vitrocerámicas de la invención ventajosamente no contienen, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico, ni antimonio, ni otro agente de afinado. El afinado de su vidrio precursor se implementó sin óxido de arsénico y/o óxido de antimonio, con la combinación de "flúor + al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 " como agente de afinado.

15 De acuerdo con su cuarto objeto, la presente invención se refiere a artículos hechos de una vitrocerámica, como se ha descrito anteriormente, vitrocerámica que contiene conjuntamente flúor y al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 en su composición. Dichos artículos pueden estar constituidos particularmente por placas de cocina, utensilios de cocina, placas de horno microondas, ventanas para chimeneas, puertas corta-fuegos, ventanas corta-fuegos, ventanas de horno de pirólisis o catálisis. Dicha lista no es exhaustiva.

De acuerdo con su quinto objeto, la presente invención se refiere a vidrios de aluminosilicato de litio, que son precursores de vitrocerámicas de la invención, como se ha descrito anteriormente. Dichos vidrios tienen una composición que corresponde a las especificadas anteriormente para las vitrocerámicas de la invención.

20 Ventajosamente, dichos nuevos vidrios tienen una composición que no contiene, con la excepción de trazas inevitables, ni arsénico, ni antimonio. Muy ventajosamente, dichos nuevos vidrios contienen, como agente de afinado, solamente la combinación de "F + al menos un óxido de un elemento multivalente" seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 , en el sentido de la invención.

EJEMPLOS

25 La presente invención se ilustra mediante los siguientes **Ejemplos**.

I. Afinado del vidrio

Se prepararon vidrios de la manera habitual a partir de óxidos y/o a partir de compuestos que pueden descomponerse fácilmente tales como nitratos o carbonatos. Los materiales de partida se mezclan para obtener una mezcla homogénea.

30 Las composiciones colocadas en el horno se indican en la Tabla 1 a continuación.

Aproximadamente 800 g de materiales de partida se colocaron en crisoles de sílice. Los crisoles se introdujeron a continuación en un horno precalentado a 1.400°C. En su interior se someten al siguiente ciclo de fusión:

- 160 minutos de 1.400 a 1.600°C,
- 35 - 100 minutos de 1.600 a 1.650°C, y
- 110 minutos a 1.650°C.

40 Los vidrios correspondientes a las composiciones A a D y 1 a 3 se enrollaron a continuación a un grosor de 6 mm y se recalentaron durante 1 hora a 650°C. El número de burbujas se contó automáticamente mediante una cámara acoplada a un analizador de imágenes. El resultado del recuento se indica en Tabla 1 a continuación.

45 Al finalizar el periodo estacionario a 1.650°C, los vidrios que tenían las composiciones E, 4 y 5 se sometieron, en su crisol, a un enfriamiento de una hora a entre 1.650 y 1.450°C. Los crisoles se sacaron a continuación del horno y los vidrios se recalentaron en sus crisoles. El número de burbujas se contó mediante una cámara acoplada a un analizador de imágenes, en dos diámetros de 32 y 3 mm de grosor tomados a 10 y 30 mm bajo la superficie del vidrio, respectivamente. El número de burbujas indicado en la Tabla 1 a continuación es el promedio de los dos valores obtenidos.

Como se indica en la Tabla 1 a continuación:

ES 2 359 899 T3

- la composición A contiene, como agente de afinado, el 0,6% en peso de óxido de arsénico (As_2O_3) y, como colorante, el 0,2% en peso de V_2O_5 ,
- la composición B contiene el 0,2% en peso de SnO_2 ,
- la composición C contiene el 0,5% en peso de V_2O_5 ,
- 5 - la composición D contiene el 0,2% en peso de F,
- la composición E contiene el 0,4% en peso de Cl y el 0,2% en peso de SnO_2 ,
- la composición 1 contiene el 0,2% en peso de F y el 0,2% en peso de SnO_2 ,
- la composición 2 contiene el 0,2% en peso de F y el 0,5% en peso de V_2O_5 ,
- la composición 3 contiene el 0,2% en peso de F y el 1% en peso de MnO_2 ,
- 10 - las composiciones 4 y 5 contienen el 0,2% en peso de F y el 0,2% en peso de SnO_2 .

F se introduce en forma de MgF_2 .

Las composiciones 1 a 5 ilustran la invención.

TABLA 1

Ejemplos	A	B	C	D	E	1	2	3	4	5
Composición introducida en el horno (% en peso)										
SiO_2	68,50	69,03	68,80	69,10	68,63	68,83	68,60	68,10	68,83	68,13
Al_2O_3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,3	19,8
LiO_2	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	4,1
MgO	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1
ZnO	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
TiO_2	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
ZrO_2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7
BaO	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
K_2O										0,6
SnO_2		0,2			0,2	0,2			0,2	0,2
MnO_2								1		
F				0,2		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Cl					0,4					
As_2O_3	0,6									
V_2O_5	0,20	0,07	0,5		0,07	0,07	0,5		0,07	0,07
Número de burbujas/cm ³	110	720	990	880	300	20	150	150	20	15

- 15 Los ensayos demuestran claramente que SnO_2 , V_2O_5 , y F, en solitario, así como SnO_2 con Cl (en las cantidades indicadas) son, de hecho, menos eficaces como agente para afinar el vidrio que As_2O_3 , usado en la cantidad indicada. Sin embargo, de forma sorprendente, las combinaciones $SnO_2 + F$, $V_2O_5 + F$ y $MnO_2 + F$ dieron resultados satisfactorios. Las combinaciones $SnO_2 + F$ dieron resultados muy interesantes. Dichas combinaciones $SnO_2 + F$ son particularmente eficaces.

- 20 Como se ha indicado anteriormente, la influencia del flúor en el afinado del vidrio no se explica. Ciertamente, puede ser posible explicar dicha influencia, al menos parcialmente, mediante una

reducción de la viscosidad, pero parece que esta explicación no es totalmente satisfactoria, en la medida en que el flúor en solitario no es un agente de afinado eficaz.

II. Afinado del vidrio y ceramización

5 Se demuestra a continuación que el afinado de acuerdo con la invención no modifica significativamente las propiedades (expansión térmica, color y transmisión) de las vitrocerámicas preparadas y que, por el contrario, se observa un posible efecto sobre el envejecimiento.

Se prepararon vidrios (de la técnica anterior y de la invención), se ceramizaron y se midieron las propiedades de las cerámicas obtenidas (una vez completada la ceramización y después del envejecimiento).

10 Los materiales de partida se calentaron a 1.500°C y la fusión se implementó a continuación a 1.650°C durante 6 horas. El vidrio se enrolló a un grosor de 6 mm y se recalentó durante 1 hora a 650°C.

Los pedazos de vidrio se ceramizaron en un horno estático de acuerdo con el siguiente programa de calentamiento:

- 20 minutos de temperatura ambiente a 600°C,
- 15 - 45 minutos de 600 a 820°C,
- 20 minutos de 820 a 930°C, y
- 15 minutos a 930°C,

20 Una vez completada la ceramización, se midieron el coeficiente de expansión térmica, la transmisión integrada Y y la transmisión a 1.050 nm. Las transmisiones se midieron en una muestra de 3 mm de grosor. Y se midió usando el iluminante D65/observador a 2°,

El envejecimiento se implementó durante 100 horas a 700°C en un horno estático. Después de dicho envejecimiento, se midieron de nuevo el coeficiente de expansión térmica, la transmisión integrada Y y la transmisión a 1.050 nm.

25 Las composiciones de los vidrios y las vitrocerámicas, así como las propiedades de dichas vitrocerámicas, se dan en la Tabla 2 a continuación.

TABLA 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Composición (% en peso)			
SiO ₂	69,00	69,20	68,86
Al ₂ O ₃	18,9	19	19,3
LiO ₂	3,4	3,4	3,5
MgO	1,2	1,1	1,1
ZnO	1,6	1,6	1,6
BaO	0,8	0,8	0,8
TiO ₂	2,6	2,6	2,7
ZrO ₂	1,7	1,7	1,8
As ₂ O ₃	0,6		
SnO ₂			0,20
V ₂ O ₅	0,20	0,50	0,04
F		0,1	0,1
(F introducido en el horno)		0,2	0,02)
Después de la ceramización			
Expansión (25-700°C)	-1 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹	-1,8 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹	-1,1 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹
Y	3	4,2	4,2
T 1.050 nm	65%	72%	79%
Después de la ceramización y el envejecimiento			
Expansión (25-700°C)		-1,9 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹	-1,7 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹
Y	0,7	3,4	2,4
T 1.050 nm	55%	72%	77%

La muestra del Ejemplo 1 (de la técnica anterior) contiene óxido de arsénico, mientras que las de los Ejemplos 2 y 3 (de la invención) contienen $V_2O_5 + F$ y $SnO_2 + F$, respectivamente, como agente de acabado.

- 5 Después del envejecimiento, los parámetros - transmisión integrada Y y transmisión a 1.050 nm - disminuyeron significativamente para el Ejemplo 1. Para los Ejemplos 2 y 3, la disminución observada es menor. Con respecto a esto, el Ejemplo 2 parece ser particularmente interesante: la ausencia de un elemento que pueda reducir el vanadio (tal como arsénico o estaño) limita fuertemente la pérdida de transmisión en el espectro visible durante el envejecimiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de preparación de una vitrocerámica que contiene una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es), que comprende tratar con calor un vidrio de aluminosilicato de litio que es un precursor de dicha vitrocerámica, en condiciones que aseguren su ceramización, **caracterizado porque** dicho vidrio contiene conjuntamente, como agente de afinado:
- flúor, en una cantidad de entre el 0,1 y el 2% en peso; y
 - al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 , en una cantidad de entre el 0,2% y el 2% en peso; incorporándose el SnO_2 en no más del 0,7% en peso, incorporándose ventajosamente en no más del 0,5% en peso.
- 10 2. Un método de preparación de un artículo hecho de una vitrocerámica que contiene una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es), comprendiendo dicho método:
- fundir un vidrio de aluminosilicato de litio o una carga, que es un precursor de dicho vidrio; conteniendo dicho vidrio o dicha carga una cantidad eficaz y no excesiva de al menos un agente de afinado; seguido de afinar el vidrio fundido obtenido;
 - enfriar el vidrio afinado fundido obtenido, y, simultáneamente, conformarlo en la forma deseada para el artículo buscado; y
 - ceramizar dicho vidrio conformado;
- 15 **caracterizado porque** dicho vidrio o dicha carga contiene, como agente de afinado:
- flúor, en una cantidad de entre el 0,1 y el 2% en peso; y
 - al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO_2 , V_2O_5 y MnO_2 , en una cantidad de entre el 0,2% y el 2% en peso; incorporándose el SnO_2 en no más del 0,7% en peso, incorporándose ventajosamente en no más del 0,5% en peso.
- 20 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** dicho vidrio o dicha carga no contiene, a excepción de trazas inevitables, ni arsénico ni antimonio.
- 25 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** dicho al menos un óxido de un elemento multivalente se selecciona entre SnO_2 y V_2O_5 .
- 30 5. Una vitrocerámica que contiene una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumeno (soluciones sólidas de β -cuarzo y β -espodumeno) cuya composición, expresada como porcentajes en peso de óxidos y de flúor, está constituida esencialmente por:

SiO_2	60-72
Al_2O_3	18-23
LiO_2	2,5-4
MgO	0,5-2
ZnO	1-3
TiO_2	1,5-3,5
ZrO_2	0-2,5
BaO	0-2
SrO	0-2
CaO	0-2
Na_2O	0-1,5
K_2O	0-1,5
P_2O_5	0-5
B_2O_3	0-3
F	0,05-1, ventajosamente 0,05-0,3; y

al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, dicho óxido o la suma de dichos óxidos, que están, de este modo, presentes cada uno a la tasa de al menos el 0,15%, representando entre el 0,2 y el 2%; estando SnO₂, si está incorporado, presente como máximo solamente a la tasa del 0,7%.

- 5 6. La vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 5, cuya composición está constituida esencialmente por:

	SiO ₂	65-70
	Al ₂ O ₃	18-19,8
	Li ₂ O	2,5-3,8
	MgO	0,55-1,5
	ZnO	1,2-2,8
	TiO ₂	1,8-3,2
	BaO	0-1,4
	SrO	0-1,4
con	BaO + SrO	0,4-1,4
con	MgO + BaO + SrO	1,1-2,3
	ZrO ₂	1,0-2,5
	Na ₂ O	0-<1,0
	K ₂ O	0-<1,0
con	Na ₂ O + K ₂ O	0-<1,0
con	2,8Li ₂ O + 1,2ZnO/ 5,2MgO	>1,8
	F	0,05-1, ventajosamente 0,05-0,3; y

al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, dicho óxido o la suma de dichos óxidos, que están, de este modo, presentes cada uno a la tasa de al menos el 0,15%, representando entre el 0,2 y el 2%; SnO₂, si está incorporado, estando presente como máximo solamente a la tasa del 0,7%.

10

7. La vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 5, cuya composición está constituida esencialmente por:

	SiO ₂	65-70
	Al ₂ O ₃	18-20,5
	Li ₂ O	2,5-3,8
	MgO	0,55-1,5
	ZnO	1,2-2,8
	BaO	0-1,4
	SrO	0-1,4
con	BaO + SrO	0,4-1,4
con	MgO + BaO + SrO	1,1-2,3
	Na ₂ O	0-<1
	K ₂ O	0-<1
con	Na ₂ O + K ₂ O	0-<1
con	(2,8 Li ₂ O + 1,2 ZnO)/5,2 MgO >	1,8
	TiO ₂	1,8-3,5
	ZrO ₂	0,8-1,6
con	$\frac{TiO_2}{ZrO_2} > 2,2$	
	F	0,05-1, ventajosamente 0,05-0,3; y

al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, dicho óxido o la suma de dichos óxidos, que están, de este modo, presentes cada uno a la tasa de al menos el 0,15%, representando entre el 0,2 y el 2%; SnO₂, si está incorporado, estando presente como máximo solamente a la tasa del 0,7%.

- 5 8. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, cuya composición contiene:

SnO ₂ 0-0,7, ventajosamente	0-0,5
MnO ₂	0-2
V ₂ O ₅	0-1.

- 10 9. Un artículo hecho de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, que está constituido particularmente por una placa de cocina, un utensilio de cocina, una placa de horno microondas, una ventana para chimeneas, una puerta corta-fuegos, una ventana corta-fuegos, una ventana de horno de pirólisis o catálisis.

10. Un vidrio de aluminosilicato de litio que es un precursor de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, cuya composición corresponde a la de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8.

- 15 11. Uso de F en combinación con al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, en las cantidades a continuación, expresadas en porcentajes en peso de la composición de un vidrio:

- del 0,1 al 2% de F; y
- del 0,2 al 2% de al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, no usándose SnO₂ a más del 0,7% en peso, no usándose ventajosamente a más del 0,5% en peso, para el afinado de dicho vidrio que es el precursor de un material de vitrocerámica que contiene una solución sólida de β-cuarzo o de β-espodumeno (soluciones sólidas de β-cuarzo y β-espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es).

- 25 12. Uso de F en combinación con al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, en las cantidades a continuación, expresadas en porcentajes en peso de la composición de un vidrio coloreado mediante V₂O₅:

- del 0,1 al 2% de F; y
- del 0,2 al 2% de al menos un óxido de un elemento multivalente seleccionado entre SnO₂, V₂O₅ y MnO₂, no usándose SnO₂ a más del 0,7% en peso, no usándose ventajosamente a más del 0,5% en peso, para el afinado de dicho vidrio que es el precursor de un material de vitrocerámica coloreado que contiene una solución sólida de β-cuarzo o de β-espodumeno (soluciones sólidas de β-cuarzo y β-espodumeno), como fase(s) cristalina(s) principal(es); y para reforzar la resistencia de la coloración al envejecimiento del material de vitrocerámica obtenido a partir de dicho vidrio.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante únicamente es para comodidad del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente Europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5

Documentos de patentes citados en la descripción

- JP 11100229 A [0013]
- JP 11100230 A [0013]
- DE 19939787 [0014]
- WO 0216279 A [0014]
- US 6673729 A [0020] [0035]
- EP 0437228 A [0049]
- EP 1398303 A [0049]