

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 281**

51 Int. Cl.:

C03C 10/00 (2006.01)

C03C 3/085 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2004 E 04804063 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 1704125**

54 Título: **Materiales de vidrio y vitrocerámicos, artículos y procedimiento de preparación correspondientes**

30 Prioridad:

17.12.2003 FR 0314834

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

27.05.2013

73 Titular/es:

EUROKERA (100.0%)

B.P. 1

77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es:

**COMTE, MARIE, JACQUELINE, MONIQUE y
PESCHIERA, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 404 281 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales de vidrio y vitrocerámicos, artículos y procedimiento de preparación correspondientes.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a materiales y artículos de vidrio y vitrocerámica, y al procedimiento para su fabricación. En particular, la presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos que poseen, β -cuarzo o β -espodumena, como fase cristalina predominante con un alto nivel de β -OH. La presente invención es útil, por ejemplo, en la producción de artículos vitrocerámicos tales como placas de cocción, utensilios de cocina, ventanas de hornos, y similares.

Antecedentes de la invención

En la técnica anterior, se describieron numerosos materiales y artículos de vitrocerámica, para utilizarlos como placas de cocción, utensilios de cocina, ventanas de horno y similares.

15 En la patente US nº 5.446.008, se describen vitrocerámicas con una mejora en la transmisión. Respecto a este problema técnico de transmisión, se piensa que el contenido acuoso de la vitrocerámica debe controlarse. Dicho contenido acuoso debe ser, de hecho, inferior a 0,03 mol/l. Además, en esta referencia, no se abordaron los problemas técnicos de fuerza mecánica y expansión térmica.

20 En la patente US nº 4.461.839, se describen otras vitrocerámicas. Su composición, que está casi libre de MgO, no está optimizada con respecto a dichos problemas técnicos de fuerza mecánica y expansión térmica.

La publicación de la solicitud de la patente europea nº EP-A-1.170.264, se refiere al problema de las grietas superficiales de la vitrocerámica, y con respecto a dicho problema, se proponen nuevas vitrocerámicas que son originales a través de su composición y a su estado de cristalización.

25 La solicitud JP 9-188538 da a conocer vitrocerámicas con una intensa fuerza mecánica.

La patente US nº 5.070.045 da a conocer materiales vitrocerámicos con una solución de β -espodumena o de β -cuarzo sólido como fase cristalina predominante. Estos materiales vitrocerámicos que comprenden una solución de β -espodumena sólido como fase cristalina predominante, muestran una apariencia opaca, blanca o coloreada. Son opacas visualmente, para evitar que los que utilizan placas, sean deslumbrados por los elementos de calentamiento que se sitúan debajo de dichas placas, pero mantienen una alta transmisión en el infrarrojo, de forma que mejoran el calentamiento de los utensilios de cocina que se localizan sobre dichas placas. Dichos utensilios se calientan no sólo por conducción, sino también por radiación. El material vitrocerámico se obtiene mediante tratamiento térmico del precursor vítreo, que comprende una etapa de cristalización a una temperatura del orden de 1.070°C a 1.090°C. Cuanto más elevada es la temperatura de esta etapa de cristalización, más opaco es el material.

40 Estas vitrocerámicas y el procedimiento para obtenerlas se describen más específicamente en la solicitud de patente WO-A-99 06334.

Aunque los materiales se han utilizado en productos de vitrocerámica muy comercializados, todavía es posible una mejora:

45 a) dichas placas de β -espodumena son menos eficientes que sus parejas de β -cuarzo, que también se dan a conocer en el documento US-A-5.070.045, en términos de fuerza mecánica y expansión térmica; y

b) si se desean productos más opacos (por ejemplo, para utilizarlos en un contexto de calentamiento por inducción), es apropiado ceramizar el precursor vítreo a una temperatura superior ($\geq +20^\circ\text{C}$). Como resultado, pueden generarse grietas en la estructura de la vitrocerámica. Anteriormente, se observó que una fuerza mecánica inferior y la presencia de grietas, cuando la temperatura de ceramización aumentaba, estaban relacionadas con la presencia del contenido acuoso en el precursor vítreo. Es conocido que el agua puede incorporarse a dicho precursor vítreo durante su fusión. El contenido de agua de dicho vidrio depende de hecho del estado de los materiales de iniciación que se utilicen y de los medios de fusión utilizados. Así, si los vidrios precursores de las vitrocerámicas se funden a partir de los materiales de partida que contienen poco agua en una estufa eléctrica, las vitrocerámicas resultantes tienden a presentar una fuerza mecánica intensa y no muestran una tendencia a grietas, incluso si la ceramización se lleva a cabo a temperatura alta. Los vidrios con un bajo contenido en agua pueden utilizarse de modo similar añadiendo halógenos a su composición básica. Esto se describe en la patente US nº 5.446.008. Sin embargo, industrialmente, es muy deseable no tener que estar implicado en el control del contenido de agua del vidrio. Se desea notablemente poder implementar procedimientos para (utilizar quemadores de fusión) de tipo de gas natural o de tipo de gas de oxígeno. El experto en la materia no puede ignorar que la utilización de dichos medios de fusión conduce a un contenido significativo de agua en los vidrios. Es el contenido acuoso el que limita las temperaturas de ceramización.

De este modo, según la invención, la mejora que se busca después de dichos materiales vitrocerámicos de β -espodumena se ha realizado a lo largo de dos líneas. Se deseó tanto aumentar la fuerza mecánica como evitar la aparición de grietas (en el caso de vidrios que contengan mucho agua, y/o para ceramizaciones a alta temperatura), y para disminuir la expansión térmica.

Además, el precursor vítreo de las vitrocerámicas de la invención, es también apropiado para obtener vitrocerámicas eficientes de una fase cristalina principal de β -cuarzo. Permite, por tanto, la fabricación de diversos productos opacos o transparentes, a partir de la misma composición del precursor vítreo. Esta flexibilidad del procedimiento en cuestión, es muy deseable en la técnica

El experto en la materia aprecia, ya por tanto, el interés de la presente invención, cuyo principal objetivo consiste en nuevas composiciones de vitrocerámica que son apropiadas para vitrocerámicas eficientes de β -cuarzo y β -espodumena, más particularmente vitrocerámicas de β -espodumena que son más eficientes que las de la técnica anterior (documentos US-A-5.070.045 y WO-A-99 06334).

Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un material cerámico vítreo opaco o translúcido, transparente, que contiene, como fase cristalina principal, una solución de β -cuarzo o β -espodumena sólidos, caracterizada porque: (i) esencialmente tiene la composición siguiente, que se expresa como tantos por ciento en peso de óxidos.

65 a 70% de SiO_2
 18 a 23% de Al_2O_3
 > 4 a 5% de Li_2O
 0 a < 1% de MgO
 1 a 3% de ZnO
 0 a 2% de BaO
 1,8 a 4% de TiO_2
 1 a 2,5% de ZrO_2
 0,4 a 1% de K_2O y/o Na_2O ;

con, ventajosamente, una cantidad efectiva y no excesiva de por lo menos un agente de afinado; y (ii) posee un valor β -OH superior a $0,2 \text{ mm}^{-1}$, preferentemente superior a $0,4 \text{ mm}^{-1}$. Preferentemente, el material vitrocerámico de la presente invención comprende como principal fase cristalina una solución sólida de β -espodumena.

En una forma de realización preferida del material vitrocerámico de la presente invención, la composición de la vitrocerámica contiene As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , como agente de afinado, en los porcentajes siguientes en peso:

	As_2O_3	0 – 1,5
	Sb_2O_3	0 – 1,5
con	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	0,5 – 1,5

Según otra forma de realización preferida del material vitrocerámico de la presente invención, la composición del mismo incluye además una cantidad efectiva de por lo menos un colorante, seleccionado ventajosamente a partir de CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , CeO_2 y sus mezclas.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un artículo realizado en un material vitrocerámico de la presente invención anteriormente descrito, que se selecciona preferentemente de entre el grupo constituido por una placa de cocción, un utensilio de cocina, una placa del horno microondas, una ventana de chimenea, una puerta cortafuego o ventana cortafuego, una ventana de horno de pirólisis y una ventana de horno de catálisis.

Un tercer aspecto de la presente invención implica un vidrio inorgánico, que es un precursor de un material vitrocerámico según la presente invención, *caracterizado porque*: (i) tiene fundamentalmente la composición siguiente, que se expresa como porcentajes en peso de los óxidos:

65 a 70% de SiO_2
 18 a 23% de Al_2O_3
 > 4 a 5% de Li_2O
 0 a < 1% de MgO
 1 a 3% de ZnO
 0 a 2% de BaO
 1,8 a 4% de TiO_2
 1 a 2,5% de ZrO_2
 0,4 a 1% de K_2O y/o Na_2O ;

con, ventajosamente, una cantidad efectiva y no excesiva de por lo menos un agente de afinado, y (ii) tiene un valor β -OH superior a $0,2 \text{ mm}^{-1}$, preferentemente superior a $0,4 \text{ mm}^{-1}$.

5 Un cuarto aspecto de la presente invención es un procedimiento para preparar un material vitrocerámico o artículo de la presente invención descrito anteriormente, caracterizado porque comprende el tratamiento térmico de un precursor vítreo-inorgánico cristizable de la vitrocerámica descrita anteriormente bajo condiciones que aseguran su ceramización. Preferentemente, para preparar un material vitrocerámico y/o un artículo que contiene una solución de β -espodumena sólido como la fase cristalina principal, el tratamiento térmico comprende una etapa de cristalización a una temperatura de entre 1.050 y 1.200°C . Preferentemente, para producir materiales vitrocerámicos y/o artículos que tienen una solución de β -espodumena sólido como la fase cristalina principal, el tratamiento térmico comprende una etapa de cristalización a una temperatura de entre 840 y 900°C .

15 La presente invención posee el sorprendente beneficio de que, a causa de la elección de la composición, a pesar del alto contenido acuoso de por lo menos $0,2 \text{ mm}^{-1}$, preferentemente por lo menos del $0,4 \text{ mm}^{-1}$ en el vidrio precursor, la composición vitrocerámica que incluye la solución de β -espodumena sólido como la fase cristalina principal, puede obtenerse a una alta temperatura de ceramización sin grietas y con una reducción en la fuerza mecánica. Además, el material cerámico y/o los artículos presentan una baja expansión térmica. Además, a partir del vidrio precursor de la presente invención, pueden producirse también materiales vitrocerámicos efectivos y/o artículos que comprenden una solución de β -cuarzo sólido como principal fase cristalina.

25 Las características y ventajas adicionales de la invención se mostrarán en la descripción detallada siguiente, y, en parte, resultarán evidentes para los expertos en la materia, a partir de la descripción, o reconocidas mediante la puesta en práctica de la invención, tal como se describe en la descripción escrita y sus reivindicaciones, así como en las gráficas adjuntas.

Debe apreciarse que la descripción general anterior y la siguiente descripción detallada siguiente son proporcionados únicamente a título de ejemplo de la invención, y tienen la intención de proporcionar una visión general o encuadre para entender la naturaleza y carácter de la invención tal como se reivindica.

30

Breve descripción de las figuras

El dibujo, figura 1, es un diagrama que muestra las curvas de transmisión de los materiales vitrocerámicos en los ejemplos de la presente invención y en los ejemplos comparativos.

35

Descripción detallada de la invención

Los materiales vitrocerámicos de la presente invención, que pueden existir en forma transparente, translúcida (opalescente) u opaca, es decir, que contienen como fase cristalina principal β -cuarzo o β -espodumena, se caracterizan porque presentan esencialmente la composición siguiente, que se expresa en porcentajes en peso de óxidos:

40

65 a 70% de SiO_2

18 a 23% de Al_2O_3

> 4 a 5% de Li_2O

45

0 a < 1% de MgO

1 a 3% ZnO

0 a 2% de BaO

1,8 a 4% de TiO_2

1 a 2,5% de ZrO_2

50

0,4 a 1% de K_2O y/o Na_2O ;

con, ventajosamente, una cantidad efectiva y no excesiva de por lo menos un agente de afinado, y porque comprende un valor β -OH superior a $0,2 \text{ mm}^{-1}$, y preferentemente superior a $0,4 \text{ mm}^{-1}$.

55 El contenido relativo de cada uno de los óxidos constituyentes es relativamente crítico. Así:

Al_2O_3 : se observó que un aumento en el contenido de Al_2O_3 es favorable para una mejora en las propiedades mecánicas. Un contenido demasiado alto de dicho Al_2O_3 , hace sin embargo, inaceptable, la expansión térmica del material vitrocerámico;

60

Li_2O : característicamente, se incorpora más del 4%, ventajosamente más del 4,1% en peso, de este óxido para obtener una baja expansión térmica. Por encima del 5% de Li_2O , la cristalización se convierte en difícil de controlar;

MgO : por encima del 1% de MgO la expansión térmica no es aceptable;

65

ZnO: ZnO permite, con Li_2O , que se ajuste el coeficiente de expansión térmica de la vitrocerámica. De este modo, debe incorporarse por lo menos el 1%. Con un contenido demasiado alto, (> 3%), se tiene el riesgo de cristalizar otras fases cristalinas, tales como aluminatos de magnesio, que tienen una alta expansión térmica;

5 BaO: BaO es un elemento opcional que permite que se ajuste la viscosidad del precursor vítreo. Permanece en la fase amorfa de la vitrocerámica. Si se incorpora en una cantidad superior al 2%, es difícil mantener una expansión térmica baja.

10 TiO_2 y ZrO_2 se incorporan como agentes de nucleación. Si se incorporan en una cantidad mínima, el precursor vítreo no cristaliza; si se incorporan en una cantidad demasiado elevada la desvitrificación después de enfriar, puede ser difícil de controlar;

15 Na_2O y K_2O permiten que los problemas de fuerza mecánica y de grietas superficiales, sean limitados. Estos constituyentes permanecen en la fase amorfa de la vitrocerámica. Si se incorporan en una cantidad demasiado grande, tienen un efecto perjudicial sobre la expansión térmica.

20 En la composición que se muestra, fue posible, de una forma no obvia, apreciar las ventajas de la acción beneficiosa de Al_2O_3 y/o K_2O y/o Na_2O , sobre las propiedades mecánicas (también sobre la ausencia de grietas), mientras que al mismo tiempo, se verificaba la limitación, incluso la compensación, principalmente debida a Li_2O , de su acción perjudicial sobre la expansión térmica.

Los constituyentes opcionales, MgO y BaO, cuando están presentes, lo están a por lo menos el 0,1% en peso.

25 La composición que se especifica anteriormente contiene ventajosamente una cantidad efectiva y no excesiva de, por lo menos, una agente de afinado. El experto en la materia conoce bien cómo llevar a cabo la incorporación de este tipo de compuestos en el interior del precursor vítreo. En general, se incorpora por lo menos el 3% en peso más, por lo menos, que el 2% en peso de este tipo de compuestos.

30 Tal como se indica en el documento US-A-5.070.045, As_2O_3 y/o Sb_2O_3 se incorporan en general como agentes de afinado en las siguientes cantidades:

	As_2O_3	0 – 1,5
	Sb_2O_3	0 – 1,5
35 con	$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	0,5 – 1,5 (% en peso)

De modo similar, otros agentes de afinado, tales como SnO_2 , CeO_2 , fluoruros o sulfatos, solos o mezclados, pueden incorporarse.

40 La vitrocerámica de la invención puede estar coloreada o no. Para que esté coloreada de forma real, contiene, además de sus elementos constituyentes mencionados anteriormente, una cantidad efectiva, que en general no sobrepasa el 2% en peso, de por lo menos un colorante. Dicho colorante (o colorantes) se selecciona (o seleccionan) ventajosamente de CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , CeO_2 (y de sus mezclas).

45 Como vitrocerámicas coloreadas (negras, transparentes) de la invención, las que presentan la composición en peso que se indican anteriormente, se prefieren más particularmente añadiendo, además, 0,03 (ventajosamente 0,05) a 1% en peso de V_2O_5 y la condición siguiente: $3,8\% \leq \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 5\text{V}_2\text{O}_5 \leq 6\%$; también una fase principal cristalina de β -cuarzo.

50 Se descubrió sorprendentemente que el contenido acuoso expresado en términos de valor β -OH en los materiales vítreos y de vitrocerámica, superior a $0,2 \text{ mm}^{-1}$, superior incluso a $0,4 \text{ mm}^{-1}$, no afecta negativamente a la transmisión, a la fuerza mecánica y la expansión térmica de los materiales vitrocerámicos de la presente invención, contrariamente a las enseñanzas con respecto al contenido acuoso en la técnica anterior consideradas anteriormente. Ya que dicho nivel acuoso no es incompatible con las tecnologías convencionales de vitrofundición, especialmente las que utilizan quemadores de fuel-oxígeno o de aire-fuel, los materiales vítreos y vitrocerámicos de
55 la presente invención son particularmente ventajosos y se prefieren para la producción industrial.

Según las enseñanzas de la patente US nº 5.446.008, con referencia particularmente al problema de la transmisión, el máximo contenido acuoso aceptable fue fijado por lo menos en 0,03 mol/litro. Se ha apreciado además que este parámetro tuvo una influencia sobre la apariencia de las grietas, durante las ceramizaciones a alta temperatura.

60 El contenido en agua, dentro de la composición del vidrio y de la vitrocerámica de la presente invención, se expresó mediante el valor β -OH, que puede calcularse directamente a partir de las curvas de transmisión. No se expresó mediante la concentración, en mol/l, como en la patente US nº 5.446.008. El experto en la materia no puede, de hecho, ignorar, que es difícil convertir el β -OH al contenido acuoso expresado en mol/l, ya que esto obliga a tener
65 que conocer el índice del material a 2.800 nm y el coeficiente de extinción del agua en dicho material. Estos dos parámetros son difíciles de medir.

En cualquier caso, los materiales vítreo cerámicos de la invención, que son eficientes en términos de transmisión, de fuerza mecánica y de expansión térmica, pueden contener agua en cantidad relativamente alta ($\beta\text{-OH} > 0,2 \text{ mm}^{-1}$, incluso $\beta\text{-OH} > 0,4 \text{ mm}^{-1}$), que no impongan notablemente ninguna restricción durante su proceso de preparación.

5 No son necesarias precauciones particulares. Estas afirmaciones se confirman por los ejemplos siguientes a continuación.

Anteriormente se ha apreciado que los materiales vitrocerámicos de la invención pueden existir con una fase cristalina predominante de una solución de β -cuarzo o β -espodumena sólidos. Según una variante preferida, las vitrocerámicas de la invención son vitrocerámicas que poseen una fase cristalina predominante de una solución de β -espodumena sólido. Dichas vitrocerámicas, cuando contienen una cantidad efectiva de por lo menos un colorante seleccionado a partir de CeO_2 , MnO_2 y Fe_2O_3 , presentan un color beige.

10

Según un segundo aspecto, la presente invención se refiere a vidrios inorgánicos cristalizables que son precursores de las vitrocerámicas anteriormente descritas. Dichos vidrios inorgánicos, que son cristalizables y son precursores de las anteriores vitrocerámicas, tienen esencialmente la composición siguiente, que se expresa en porcentajes en peso de óxidos:

15

65 a 70% de SiO_2

20 18 a 23% de Al_2O_3

> 4 a 5% de Li_2O

0 a < 1% de MgO

1 a 3% de ZnO

0 a 2% de BaO

25 1,8 a 4% de TiO_2

1 a 2,5% de ZrO_2

0,4 a 1% de K_2O y/o Na_2O ;

30

con, ventajosamente, una cantidad efectiva y no excesiva de por lo menos un agente de afinado. El vidrio presenta ventajosamente un valor $\beta\text{-OH}$ superior a $0,2 \text{ mm}^{-1}$, superior preferentemente a $0,4 \text{ mm}^{-1}$.

30

Dichos vidrios inorgánicos están coloreados opcionalmente. Según lo que se ha visto anteriormente, pueden contener notablemente una cantidad efectiva de, por lo menos, uno de los colorantes siguientes: CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 y CeO_2 .

35

Según un tercer aspecto, la presente invención se refiere a artículos obtenidos a partir de materiales vitrocerámicos tal como se han descrito antes. Los artículos en cuestión pueden seleccionarse notablemente a partir del grupo formado por una placa de cocción, un utensilio de cocina, una placa de un horno de microondas, una ventana de chimenea (placa de chimenea), una puerta cortafuego o ventana cortafuego o una ventana de horno de pirólisis o una ventana de horno de catálisis son ventajosamente placas de cocción.

40

Según un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a los procedimientos de preparación de materiales y artículos de vitrocerámica.

45 Dichos procedimientos constituyen procedimientos análogos, que son implementados característicamente con vidrios inorgánicos cristalizables que presenta la composición ponderal que se mostró anteriormente.

Los materiales vitrocerámicos y artículos de la invención, se obtienen mediante tratamiento térmico de un precursor vítreo inorgánico cristalizable, y tal como se ha caracterizado anteriormente, este tratamiento térmico se implementa bajo condiciones que aseguran la ceramización de dicho precursor vítreo.

50

Los artículos vitrocerámicos de la invención se obtienen mediante dicho tratamiento térmico después de perfilar al precursor vítreo inorgánico cristalizable en cuestión. El perfilado es una etapa clásica. Puede ser notablemente el procesamiento en prensa o el rodamiento (para laminación). Puede ser notablemente un perfilado que intente conferir la forma de una placa.

55

El tratamiento térmico en cuestión comprende clásicamente una elevación en la temperatura, que se da generalmente por etapas, hasta que la temperatura de cristalización se mantiene durante un período de tiempo adecuado. Dicho tratamiento térmico de la invención se prolonga generalmente menos de 2 horas. Representa otro punto ventajoso de la presente invención.

60

Para obtener una vitrocerámica, siendo la solución de β -espodumena sólido su principal fase cristalina, dicho tratamiento térmico comprende generalmente la etapa de cristalización a una temperatura de entre 1.050°C y 1.200°C .

65

Para obtener una vitrocerámica de la invención, cuya fase cristalina principal es la solución de β -cuarzo sólido, dicho tratamiento térmico comprende generalmente la etapa de cristalización a una temperatura de entre 840 y 900°C.

La invención se ilustra además por los ejemplos no limitativos siguientes:

5

Ejemplos

Más específicamente, la invención se ilustra, respectivamente:

10

- por el ejemplo I, cuya importancia emerge más particularmente considerando los ejemplos comparativos 1 y 2; y

- por los ejemplos II y III, cuya importancia emerge más particularmente considerando el ejemplo comparativo 3.

Ejemplo I (de la presente invención) y ejemplos comparativos 1 y 2:

15

Dichos ejemplos comparativos 1 y 2 ilustran la técnica anterior.

Difieren entre ellos en el contenido acuoso de los precursores vítreos de la vitrocerámica en cuestión.

20

La Tabla 1 a continuación indica:

- en su primera parte, las composiciones en peso de los vidrios precursores en cuestión, así como su contenido acuoso (β -OH);

25

- en su segunda parte, las características de tres vitrocerámicas obtenidas a partir de dichos vidrios después de tres distintas estrategias de ceramización.

30

Los vidrios se prepararon de una forma habitual a partir de los óxidos y/o de compuestos que son fácilmente descomponibles, tales como nitratos o carbonatos. Los materiales de partida se mezclaron para obtener una mezcla homogénea. Se fusionaron 1.000 g de materiales de partida, que se situaron en un crisol de platino, en un horno eléctrico durante 12 horas a 1.650°C.

35

Después de la fusión los vidrios se perfilaron en placas de 6 mm de grosor, que se hibridaron a 650°C. Para los vidrios que contenían la mayor cantidad de agua (Ejemplo I y Ejemplo Comparativo 1), se utilizó el óxido de aluminio hidratado como material de iniciación (el óxido de aluminio anhidro se utilizó en el Ejemplo Comparativo 2). Se comparó el contenido acuoso de los vidrios preparados (antes de la ceramización).

40

En la figura 1, las curvas de transmisión se proporcionan para los vidrios según dicho ejemplo I de la presente invención y los ejemplos comparativos 1 y 2 de la técnica anterior. Los niveles máximo de absorción de los OHs, alrededor de 2.800 nm, son claramente visibles. El hecho de que los vidrios según el ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo I de la presente invención presenten contenidos acuosos casi idénticos, se aprecia, por tanto, fácilmente (las curvas emergen de aproximadamente 2.800 nm). Dicho contenido acuoso es mucho más pronunciado que el del vidrio del ejemplo comparativo 2.

45

Las placas hibridadas se ceramizaron según uno u otro de los siguientes esquemas de ceramización.

Esquema 1 de ceramización:

50

26 minutos a partir de la temperatura ambiente a 660°C
40 minutos a partir de 660°C a 830°C
11 minutos desde 830°C a 1.000°C
9 minutos desde 1.000°C a 1.070°C
15 minutos a 1.070°C
enfriamiento rápido a temperatura ambiente.

55

Esquema 2 de ceramización:

60

26 minutos a partir de la temperatura ambiente a 660°C
40 minutos a partir de 660°C a 830°C
11 minutos desde 830°C a 1.000°C
11 minutos desde 1.000°C a 1.090°C
15 minutos a 1.090°C
enfriamiento rápido a temperatura ambiente.

Esquema 3 de ceramización:

26 minutos a partir de la temperatura ambiente a 660°C

51 minutos desde 660°C a 860°C

5 15 minutos a 860°C

enfriamiento rápido a temperatura ambiente.

Tabla 1

	Ejemplos Comparativos		Presente invención
	1	2	Ejemplo I
1. Composición	% (peso)		
SiO ₂	67,6	67,6	67,9
Al ₂ O ₃	19,85	19,85	19,6
Li ₂ O	3,45	3,45	4,35
MgO	1,2	1,2	
ZnO	1,6	1,6	1,6
BaO	0,8	0,8	0,8
TiO ₂	2,6	2,6	2,95
ZrO ₂	1,7	1,7	1,5
As ₂ O ₃	0,8	0,8	0,8
K ₂ O	0,1	0,1	0,5
Na ₂ O	0,1	0,1	0,1
K ₂ O + Na ₂ O	0,2	0,2	0,6
β-OH	0,281 mm ⁻¹	0,067 mm ⁻¹	0,284 mm ⁻¹
2. Propiedades después de ceramización			
Ceramización 1 (1.070°C/15 minutos)			
Expansión térmica (20-700°C)	10x10 ⁻⁷ K ⁻¹	32%	6x10 ⁻⁷ K ⁻¹
Transmisión a 800 nm	35%	82%	40%
Transmisión a 2.000 nm	83%	209(38)Mpa	90%
MOR	114(14)MPa		191(42)MPa
Ceramización 2 (1.090°C/15 minutos)			
Expansión térmica (20-700°C)	27%	25%	27%
Transmisión a 800 nm	80%	77%	87%
Transmisión a 2.000 nm	124(6)MPa	294(92)MPa	195(52)MPa
MOR			
Ceramización 3 (860°C/15 minutos)			
Expansión térmica (20-700°C)			-3,8x10 ⁻⁷ K ⁻¹

10

En la Tabla 1, β-OH (mm⁻¹) se calculó de la forma siguiente:

$$\beta\text{-OH} = \frac{\log(T_{\max} / T_{\min})}{t}$$

15 donde *t* es el grosor de la muestra en mm, *T_{max}* es la transmisión a 2.600 nm, y *T_{min}* es la transmisión a 2.800 nm. Los valores MOR se midieron según el estándar ASTM F394-78. Los números entre paréntesis son la desviación estándar.

20 Después de la ceramización, se evaluaron entonces la expansión térmica, las transmisiones a 800 y 2.000 nm, así como los módulos de ruptura obtenidos de las vitrocerámicas.

25 El vidrio del ejemplo comparativo 1 contiene una cantidad significativa de OH. Las vitrocerámicas obtenidas de dichos vidrios - vitrocerámicos que comprenden una solución de β-espodumena sólido como principal fase cristalina, de color blanco y ligeramente translúcido (que el obtenido después del esquema 2 de ceramización, que es un poco más opaco que el obtenido después del esquema 1 de ceramización) - no forma grietas. Sin embargo, dichas vitrocerámicas presentan bajos valores MOR: 144 MPa y 124 MPa, respectivamente.

30 El vidrio del ejemplo comparativo 2 es idéntico al del ejemplo comparativo 1, excepto en que su contenido en OH es mucho más bajo. En consecuencia, las vitrocerámicas obtenidas de dichos vidrios-vitrocerámicas que comprenden β-espodumena como principal fase cristalina, de color blanco y ligeramente translúcido (que el obtenido después del esquema 2 de ceramización es un poco más opaco que el obtenido después del esquema 1 de ceramización) - tienen valores MOR más altos: 209 MPa y 294 MPa, respectivamente.

El vidrio del Ejemplo 1 es un vidrio precursor de la invención. A pesar de un significativo contenido en OH (casi idéntico al vidrio del ejemplo comparativo 1), permite la obtención de una vitrocerámica eficiente, con respecto a:

- sus valores bajos de expansión térmica, y
- sus altos valores MOR (191 MPa y 195 MPa)

Las vitrocerámicas de la invención obtenidas mediante los esquemas 1 y 2 de ceramización constituyen vitrocerámicas de β -espodumena, de color blanco y ligeramente translúcido. Las vitrocerámicas de la invención obtenidas mediante el esquema 3 de ceramización son unas vitrocerámicas de β -cuarzo. Es transparente.

Ejemplos II y III y ejemplo comparativo 3:

Dichos ejemplos se llevaron a cabo bajo condiciones más severas con respecto al contenido acuoso de los vidrios precursores.

El procedimiento para obtener dichos vidrios se comparó al realizado en los ejemplos precedentes (fusión). Sin embargo, a través de fusión completa, la superficie del vidrio se limpió en exceso con una corriente de vapor de agua. Consecuentemente, el contenido de ésta en los vidrios era muy alto, más que en los vidrios de los ejemplos I, 1 ó 2.

La Tabla 2 se propone a continuación, que es de idéntico tipo que el de la Tabla 1 anterior.

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo		Ejemplo de esta invención
	3	II	III
1. Composición	% (peso)		
SiO ₂	68,8	67,9	67,8
Al ₂ O ₃	19	19,7	19,9
Li ₂ O	3,35	4,3	4,2
MgO	1,2		
ZnO	1,6	1,7	1,7
BaO	0,8	0,9	0,9
TiO ₂	2,6	3	3
ZrO ₂	1,8	1,5	1,5
As ₂ O ₃	0,4	0,4	0,4
K ₂ O	0,1	0,5	0,1
Na ₂ O	0,1	0,1	0,5
V ₂ O ₅	0,22		
B-OH	0,45 mm ⁻¹	0,48 mm ⁻¹	0,46 mm ⁻¹
Ceramización 2			
Grietas	si	no	no

En la Tabla 2, la presencia o no de grietas se observó con un microscopio óptico. La curva de transmisión de la vitrocerámica del ejemplo II aparece también en la Figura 1.

Los vidrios de la invención, a pesar de su alto contenido en agua (que puede estimarse superior a 0,05 mol/l), han permitido obtener vitrocerámicas sin grietas.

La vitrocerámica de la técnica anterior, con idéntico alto contenido acuoso, presentaba una superficie agrietada.

Las vitrocerámicas de β -espodumena de la invención, pueden obtenerse a partir de precursores vítreos que son ricos en agua y/o obtenerlas a grandes temperaturas de ceramización.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material vitrocerámico transparente, translúcido u opaco, que contiene, como fase cristalina principal, una solución sólida de β -cuarzo o de β -espodumena, caracterizado porque: (i) presenta esencialmente la composición siguiente, que se expresa como porcentajes en peso de óxidos.
- 10 65 a 70% de SiO_2
18 a 23% de Al_2O_3
> 4 a 5% de Li_2O
0 a <1% de MgO
1 a 3% de ZnO
0 a 2% de BaO
1,8 a 4% de TiO_2
1 a 2,5% de ZrO_2
- 15 0,4 a 1% de K_2O y/o Na_2O ;
- con, ventajosamente, una cantidad efectiva y no excesiva de por lo menos un agente de afinado; y (ii) presenta un valor de β -OH superior a $0,2 \text{ mm}^{-1}$, preferentemente superior a $0,4 \text{ mm}^{-1}$.
- 20 2. Material vitrocerámico según la reivindicación 1, cuya composición contiene As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , como agente de afinado, en los porcentajes en peso siguientes:
- 25 con
- | | |
|---|-----------|
| As_2O_3 | 0 – 1,5 |
| Sb_2O_3 | 0 – 1,5 |
| $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ | 0,5 – 1,5 |
- 30 3. Material vitrocerámico según la reivindicación 1 o 2, cuya composición contiene además una cantidad efectiva de por lo menos un colorante, que se selecciona ventajosamente de entre CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , CeO_2 y sus mezclas.
- 35 4. Material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene, como fase cristalina principal, una solución sólida de β -espodumena.
5. Artículo realizado a partir de un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que es seleccionado preferentemente de entre el grupo constituido por una placa de cocción, un utensilio de cocina, una placa de horno microondas, una ventana de chimenea, una puerta cortafuego o ventana cortafuego, una ventana de horno de pirólisis y una ventana de horno de catálisis.
- 40 6. Vidrio inorgánico cristalizante, que es un precursor de un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque (i) presenta esencialmente la composición siguiente, que se expresa como porcentajes en peso de óxidos:
- 45 65 a 70% de SiO_2
18 a 23% de Al_2O_3
> 4 a 5% de Li_2O
0 a <1% de MgO
1 a 3% de ZnO
0 a 2% de BaO
1,8 a 4% de TiO_2
1 a 2,5% de ZrO_2
- 50 0,4 a 1% de K_2O y/o Na_2O ;
- con, ventajosamente, una cantidad efectiva y no excesiva de por lo menos un agente de afinado; y (ii) presenta un valor de β -OH superior a $0,2 \text{ mm}^{-1}$, preferentemente superior a $0,4 \text{ mm}^{-1}$.
- 55 7. Procedimiento para preparar un material vitrocerámico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o un artículo según la reivindicación 5, caracterizado porque comprende el tratamiento térmico de un precursor vítreo inorgánico cristalizante de la vitrocerámica, según la reivindicación 6, bajo condiciones que aseguran su ceramización.
- 60 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho tratamiento térmico comprende una etapa de cristalización a una temperatura entre 1.050 y 1.200°C .
- 65 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho tratamiento térmico comprende una etapa de cristalización a una temperatura de entre 840 y 900°C .

FIG. 1

