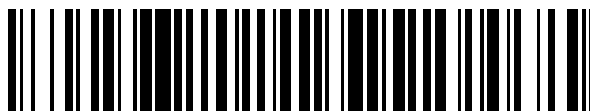


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 570**

51 Int. Cl.:

C03C 3/085 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

C03C 4/10 (2006.01)

C03C 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010 E 10780148 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2435378**

54 Título: **Materiales vitrocerámicos coloreados y artículos coloreados hechos de dichos materiales vitrocerámicos**

30 Prioridad:

29.05.2009 FR 0953560

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

07.11.2014

73 Titular/es:

EUROKERA (100.0%)

B.P. 1 Jouarre

77640 Jouarre, FR

72 Inventor/es:

COMTE, MARIE;

LEHUEDE, PHILIPPE;

MELSCOËT-CHAUVEL, ISABELLE y

RICOULT, DANIEL

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 519 570 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 vitrocerámicos coloreados y artículos coloreados hechos de dichos materiales vitrocerámicos.

5 Esta solicitud reivindica prioridad de la solicitud de patente francesa número 0953560, que fue presentada el 29 de mayo de 2009.

Antecedentes y resumen

10 La presente divulgación se refiere al campo de las vitrocerámicas y, más particularmente, al campo de las vitrocerámicas de color oscuro transparentes que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal. Dichas vitrocerámicas pueden usarse como placas de cocina, que cubren elementos calentadores tales como elementos calentadores halógenos o de tipo hogar radiante. Dichas placas son generalmente de 3 a 5 mm de grosor.

15 La fabricación de artículos hechos de vitrocerámica de cuarzo β comprende tres etapas principales sucesivas. Una primera etapa incluye fundir un vidrio mineral o una mezcla de materias primas minerales, que es un precursor de dicho vidrio, y se realiza generalmente entre 1550 y 1750°C, seguido por afinar el vidrio fundido obtenido. Una segunda etapa implica enfriar y dar forma al vidrio fundido obtenido. Una tercera etapa implica cristalización o ceramización del vidrio conformado enfriado, que habitualmente comprende un tratamiento térmico adecuado (que incluye etapas de nucleación y crecimiento de cristales).

20 En lo que respecta a la primera etapa, puede ser ventajoso adaptar la transmisión de infrarrojos del vidrio al modo de fusión. En un contexto de uso de hornos de combustión (con o sin suministro de electricidad), se prefiere, por lo tanto, tener un vidrio que tenga una elevada transmisión (en el ámbito infrarrojo) para incrementar la eficiencia de fusión. En lo que respecta a la operación de afinado, agentes de afinado adecuados incluyen As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , y compuestos de sulfato o fluorados, incluyendo mezclas de los mismos. As_2O_3 y Sb_2O_3 , más particularmente As_2O_3 , se han usado ampliamente. Los otros, que son menos tóxicos, se han propuesto más recientemente como alternativas a As_2O_3 y Sb_2O_3 .

25 Las especificaciones para placas de cocina vitrocerámicas y, por lo tanto, para la vitrocerámica de la que están hechas, pueden ser particularmente rigurosas. Además de propiedades mecánicas (resistencia a la rotura, resistencia a choques térmicos, etc.) y propiedades de resistencia química a ácidos y bases, que son compatibles con su uso, dichas placas pueden tener propiedades ópticas específicas. Dichas propiedades ópticas pueden incluir 30 (i) una baja capacidad de transmitir luz visible, de modo que el usuario no puede, o puede solamente con dificultad, distinguir los elementos calentadores subyacentes cuando no están en uso; (ii) la capacidad para ver, en primer lugar, dichos elementos calentadores cuando están en uso sin, sin embargo, deslumbrar al usuario (para reducir los riesgos de quemaduras por contacto con la placa caliente) y, en segundo lugar, indicadores visuales; y (iii) buenas propiedades de transmisión de energía, en particular de la radiación infrarroja producida por los elementos 35 calentadores (para permitir que los alimentos se calienten en el menor tiempo posible).

Las actuales placas de cocina, que son de color oscuro, se colorean con óxido de vanadio (V_2O_5). El óxido de vanadio puede añadirse a las materias primas del vidrio que es el precursor de la vitrocerámica antes de realizar la fusión. Éste da a la vitrocerámica obtenida después de la ceramización una sombra marrón-roja muy oscura, asociada con la reducción del vanadio (vanadio que tiene una valencia de +5 a vanadio que tiene una valencia de +3 40 y/o +4).

Estas vitrocerámicas coloreadas con óxido de vanadio tienen las propiedades ópticas recordadas anteriormente y, en particular, permiten que longitudes de onda en el ámbito rojo (por encima de 600 nm) pasen a su través, de modo que elementos calentadores llevados a alta temperatura e indicadores visuales hechos usando diodos electroluminiscentes que emiten en el ámbito rojo son visibles a través de las placas de cocina hechas de estas vitrocerámicas. Dichas placas son altamente absorbentes en el intervalo de longitud de onda de 450-480 nm correspondiente a la luz azul. Por lo tanto, transmiten poco o ningún color emitido por diodos electroluminiscentes azules. 45

Se ha descubierto recientemente que existe una necesidad de ser capaz también de ver indicadores visuales de color azul a través de dichas placas de vitrocerámica. Para satisfacer esta necesidad, se proponen, por lo tanto, 50 placas que, además de las propiedades, más particularmente las propiedades ópticas, mencionadas anteriormente, deben tener una capacidad distinta de cero de transmitir longitudes de onda del ámbito visible entre 450 y 480 nm (límites inclusive), correspondiente a luz azul.

La patente de Estados Unidos 5.212.122 describe vitrocerámicas transparentes coloreadas cuya transmisión en el ámbito infrarrojo puede ajustarse mediante la acción de colorante o colorantes seleccionados entre MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , V_2O_5 , Cr_2O_3 y mezclas de los mismos. El óxido de vanadio no está necesariamente presente en dichas 55

vitrocerámicas. El efecto sobre la transmisión en el ámbito infrarrojo de los colorantes CoO, NiO y V₂O₅ no está diferenciado. El problema técnico de transmisión en el ámbito azul no se aborda.

La solicitud de patente DE 199 39 787 y el documento WO 02/16279 desvelan vitrocerámicas transparentes que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal, que están coloreadas (oscurecidas) mediante óxido de vanadio. Las vitrocerámicas desveladas también pueden colorearse mediante óxidos adicionales tales como óxidos de Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni y Se.

La solicitud de patente europea EP 1 313 675 describe vitrocerámicas transparentes que contiene una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal. Dichas vitrocerámicas no contienen As o Sb. En su lugar, el afinado químico del vidrio precursor se realiza con un agente de afinado alternativo seleccionado entre SnO₂, CeO₂, y compuestos de sulfato o fluorados. El afinado químico se realiza a alta temperatura (a una temperatura por encima de los 1700°C y especialmente por encima de los 1975°C) para dar resultados de alta calidad. Dichas vitrocerámicas se colorean con V₂O₅ combinado con al menos un agente reductor. Dichas vitrocerámicas tienen una transmisión óptica a 1600 nm mayor del 65% para un grosor de 4 mm. El problema técnico de la transmisión en el ámbito azul no es abordado en dicho documento.

La solicitud de patente europea EP 1 465 460 menciona placas de cocina de vitrocerámica cuya transmisión de luz Y, integrada sobre todo el espectro visible, medida con el patrón de luz C, es de 2,5 a 15 a un grosor de 3 mm. Dicha elevada transmisión conduce inevitablemente a la posibilidad de ver los elementos calentadores a través de la placa de cocina cuando no está en uso. Además, dicha solicitud de patente recomienda el uso, para obtener los resultados deseados, de un vidrio precursor oxidado, que tiene poca coloración dado que el vanadio presente está principalmente en estado oxidado (V⁵⁺). Durante la ceramización de dicho vidrio, dicho vanadio se reduce, especialmente mediante arsénico y/o hierro, dando como resultado el color oscuro de la vitrocerámica final. Es más que probable, sin embargo, que dicho vanadio no se reduzca completamente durante la ceramización, y que siga reduciéndose durante el uso de la placa de cocina como resultado de las altas temperaturas a las que dicha placa de cocina está sometida. Esto da como resultado un fenómeno de envejecimiento de la placa de cocina. Gradualmente se oscurece con el tiempo. En cualquier caso, el documento EP 1 465 460, en referencia al problema técnico de la transmisión de azul, verde, amarillo, rojo, de hecho de la transmisión de todos los colores (véase los elevados valores de Y indicados), desarrolla un enfoque basado esencialmente en la reducción del vanadio.

Con referencia al problema específico de la transmisión selectiva de azul, otro enfoque incluye coloración mediante la acción combinada de colorantes.

Descripción detallada

En el contexto recordado anteriormente en el presente documento, los Solicitantes proponen vitrocerámicas transparentes novedosas, que incluyen óxido de vanadio (es decir, de color oscuro), que contienen una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal. De forma característica, dichas vitrocerámicas novedosas, que constituyen una realización de la divulgación, tienen simultáneamente:

a) una transmisión óptica, para cualquier longitud de onda entre 1000 y 2500 nm (infrarrojo), mayor del 50% y ventajosamente mayor del 60%, para un grosor de 3 mm;

b) una transmisión integrada Y, en el ámbito visible entre 380 y 780 nm, medida con el patrón de luz C, de entre el 1,5% y el 5% (límites inclusive), para un grosor de 3 mm; y

c) una transmisión óptica, para cualquier longitud de onda entre 450 y 480 nm (azul), mayor del 0,5%, y ventajosamente mayor del 0,8%, para un grosor de 3 mm.

Dichas vitrocerámicas tienen buenas propiedades de transmisión de radiación infrarroja (punto a anteriormente). Dado que los inventores han observado que una transmisión infrarroja excesivamente elevada, no es necesariamente favorable en un contexto de optimizar los tiempos de calentamiento, recomiendan, de acuerdo con una variante ventajosa, que la transmisión infrarroja, mayor del 50% y ventajosamente mayor del 60%, debe permanecer menor que o igual al 80% a 1300 nm.

Dichas vitrocerámicas tienen baja capacidad para transmitir luz visible (punto b anteriormente). Los valores de transmisión integrada (Y) indicados corresponden a valores medidos con el patrón de luz C.

Dichas vitrocerámicas tienen una capacidad no nula para transmitir longitudes de onda en el ámbito visible, entre 450 y 480 nm (límites inclusive), correspondientes a luz azul (punto c anteriormente). Tienen una transmisión óptica de dichas longitudes de onda mayor del 0,5% (ventajosamente mayor del 0,8%), para un grosor de 3 mm. Se observa que una transmisión óptica de dichas longitudes de onda mayor del 0,5% para un grosor de 3 mm corresponde a una transmisión óptica de dichas longitudes de onda mayor de aproximadamente el 12% para un grosor de 1 mm.

Dichas vitrocerámicas combinan por lo tanto, sorprendentemente, baja transmisión global en el ámbito visible (1,5% $\leq Y \leq 5\%$) con, por un lado, buena transmisión en el ámbito rojo y en el ámbito infrarrojo ($T_{IR} > 50\%$) y, por otro lado,

transmisión significativa en el ámbito azul ($T_{\text{azul}} > 0,5\%$). Se ha observado que estos valores de transmisión se dan para un grosor de vitrocerámica de 3 mm.

Las vitrocerámicas de la divulgación combinan, en su composición, con el óxido de vanadio, óxido de cobalto, en ausencia de una cantidad significativa (o aun ventajosamente en ausencia) de óxido de níquel.

5 Con referencia a las propiedades de la vitrocerámica deseada (las especificaciones perfiladas en la introducción del presente texto), se descubrió que el óxido de cobalto es un socio preferido para el óxido de vanadio. Los dos óxidos, usados en combinación, son capaces de actuar de forma complementaria en los materiales en consideración, para proporcionar simultáneamente:

- transmisión significativa de las longitudes de onda correspondientes a luz azul,
- 10 • baja transmisión global en el ámbito visible, y
- buena transmisión en el ámbito infrarrojo.

Lo que es más, el cobalto presenta la ventaja de permanecer en forma divalente durante la producción de las vitrocerámicas y también dentro de ellas. Por consiguiente, su absorción no es sensible a fenómenos redox.

15 En las vitrocerámicas desveladas en el presente documento, se cree que el óxido de níquel es responsable de la absorción en un intervalo de longitud de onda (visible) relativamente cercano al del óxido de cobalto. Sin embargo, se cree que esta absorción es mucho menos intensa. Por lo tanto, para obtener el efecto deseado (transmisión en el ámbito azul con una baja transmisión Y), podrían introducirse grandes cantidades de óxido de níquel, lo que alteraría de forma inevitable la transmisión en el ámbito infrarrojo. Por lo tanto, las vitrocerámicas desveladas no contienen, en el contexto de una realización, cantidades significativas de óxido de níquel. El óxido de níquel, si está presente,

20 está, en cualquier caso, presente en menos del 0,02% en peso (con referencia a una composición de vitrocerámica expresada en porcentajes en peso de óxidos).

Las vitrocerámicas de acuerdo con la invención contienen:

- óxido de vanadio;
- óxido de cobalto; y
- 25 • poco o ninguno óxido de níquel ($\text{NiO} < 0,02\%$ en peso).

Ventajosamente, no contienen óxido de níquel.

El óxido de vanadio está presente en una cantidad menor que en las vitrocerámicas de la técnica anterior, en las que se ha descubierto como el único colorante responsable del color oscuro. Está presente en un contenido de menos de o igual al 0,2% en peso. Está presente en un contenido de entre el 0,01 % y el 0,2% en peso.

30 El óxido de cobalto está presente en una cantidad eficaz, del 0,01% al 0,12% en peso.

Las composiciones de vitrocerámica desveladas (expresadas como porcentajes en peso de óxido) contienen:

- del 0,01% al 0,2% de óxido de vanadio;
- del 0,01% al 0,12% de óxido de cobalto; y
- menos del 0,02% de óxido de níquel (preferentemente, no contienen óxido de níquel).

35 Con referencia al contenido de óxido de vanadio, puede señalarse también lo siguiente.

Se ha observado anteriormente en el presente documento que son las formas reducidas de vanadio las que son responsables de la absorción. Por consiguiente, el contenido de vanadio necesario en las vitrocerámicas desveladas puede variar en un intervalo bastante amplio (véase el intervalo especificado anteriormente: del 0,01% al 0,2% en peso), en función de las condiciones exactas para realizar la fusión del vidrio precursor (condiciones más o menos oxidativas) y de los otros elementos multivalentes presentes en la composición, especialmente agentes de afinado.

40

Las vitrocerámicas pueden contener al menos un agente de afinado, generalmente seleccionado entre As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , y compuestos de sulfato o fluorados, y mezclas de los mismos, seleccionados ventajosamente entre SnO_2 , CeO_2 , y compuestos de sulfato o fluorados, y mezclas de los mismos (de acuerdo con esta variante ventajosa, no se usa As_2O_3 ni Sb_2O_3). Las vitrocerámicas contienen ventajosamente una cantidad eficaz, como agente de afinado, de SnO_2 .

45

Las vitrocerámicas contienen, por lo tanto, dichos agentes de afinado, que son capaces de actuar, en mayor o menor medida, sobre el nivel de valencia del vanadio presente. En presencia de SnO_2 (sin As_2O_3 y Sb_2O_3), que

tiende a reducir en mayor medida el vanadio, el contenido de óxido de vanadio puede variar del 0,01% al 0,04% en peso (dicho contenido es suficiente), mientras que, en presencia de arsénico y/o antimonio (por ejemplo, As_2O_3 y/o Sb_2O_3), puede incluirse un mayor contenido, del 0,1% al 0,2% en peso.

5 Con referencia al bajo contenido del 0,01% al 0,04% en peso de V_2O_5 (contenido mucho menor que la cantidad convencional en las vitrocerámicas coloreadas de la técnica anterior), puede añadirse que la "débil" absorción en el ámbito infrarrojo que resulta de éste es compensada por la presencia, en los productos vitrocerámicos desvelados, de óxido de cobalto.

De acuerdo con una variante, las composiciones de los productos vitrocerámicos contienen:

- del 0,1% al 0,2% en peso de óxido de vanadio;
- 10 • del 0,01% al 0,12% en peso de óxido de cobalto;
- menos del 0,02% en peso de óxido de níquel (ventajosamente nada); y
- como agente de afinado del vidrio precursor, una cantidad eficaz de As_2O_3 y/o Sb_2O_3 (siendo dicha cantidad eficaz generalmente del 0,1-1% en peso).

15 De acuerdo con otra variante, que es preferida, las composiciones de las vitrocerámicas están exentas de As_2O_3 y Sb_2O_3 y contienen:

- del 0,01% al 0,04% en peso de óxido de vanadio;
- del 0,01% al 0,12% y ventajosamente del 0,001% al 0,07% en peso de óxido de cobalto;
- menos del 0,02% en peso de óxido de níquel (ventajosamente nada); y
- 20 • como agente de afinado del vidrio precursor, una cantidad eficaz de SnO_2 (siendo dicha cantidad eficaz generalmente del 0,05-0,5% en peso, más generalmente del 0,1-0,5% en peso, ventajosamente del 0,2-0,5% en peso).

Si As y/o Sb están presentes, pueden estar presentes solamente en cantidades vestigiales, es decir, en cantidades generalmente menores de 200 ppm (cantidades no eficaces en referencia al afinado del vidrio precursor). Dichos vestigios se originan, por ejemplo, a partir de impurezas presentes en los materiales de partida.

25 Elementos colorantes, diferentes de V_2O_5 , CoO (y NiO en pequeñas cantidades) pueden estar presentes en la composición de las vitrocerámicas, pero en pequeñas cantidades, para no modificar significativamente la transmisión en el ámbito visible y en el ámbito infrarrojo de dichas vitrocerámicas (y para no reducir significativamente la transmisión de sus vidrios precursores en el ámbito infrarrojo). Ventajosamente, las vitrocerámicas desveladas contienen, como colorantes activos, solamente V_2O_5 y CoO .

30 Es probable que las vitrocerámicas contengan óxido de hierro (Fe_2O_3), presente como una impureza en los materiales de partida. Ventajosamente, el óxido de hierro no está presente en más del 0,1% en peso y, por lo tanto, no modifica significativamente las propiedades de transmisión.

35 El concepto de las vitrocerámicas desveladas en el presente documento no está limitado a ningún tipo particular de vitrocerámica de cuarzo β . Puede estar disponible dentro de cualquier tipo de vitrocerámica de cuarzo β , y especialmente en vitrocerámicas de cuarzo β cuya composición (expresada en porcentajes en peso de óxidos) está constituida esencialmente por:

SiO_2	60-72
Al_2O_3	18-23
Li_2O	2,5-4,2 (por ejemplo, 2,5-4)
MgO	0-3
ZnO	1-3
TiO_2	1,5-4
ZrO_2	0-2,5

ES 2 519 570 T3

BaO	0-3
SrO	0-3
CaO	0-2
Na ₂ O	0-1,5
K ₂ O	0-1,5
P ₂ O ₅	0-5
As ₂ O ₃	0-1
Sb ₂ O ₃	0-1
SnO ₂	0-0,5
V ₂ O ₅	0,01-0,2
CoO	0,01-0,12
Fe ₂ O ₃	0,005-0,1,

Dichas composiciones contienen una cantidad eficaz de al menos un agente de afinado seleccionado entre As₂O₃, Sb₂O₃ y SnO₂.

Ventajosamente, las vitrocerámicas desveladas comprenden vitrocerámicas de cuarzo β cuya composición (expresada en porcentajes en peso de óxidos) está constituida esencialmente por:

SiO ₂	60-72
Al ₂ O ₃	18-23
Li ₂ O	2,5-4,2 (por ejemplo, 2,5-4)
MgO	0-3
ZnO	1-3
TiO ₂	1,5-4
ZrO ₂	0-2,5
BaO	0-3
SrO	0-3
CaO	0-2
Na ₂ O	0-1,5
K ₂ O	0-1,5
P ₂ O ₅	0-5
As ₂ O ₃	0 (o solamente cantidades vestigiales)
Sb ₂ O ₃	0 (o solamente cantidades vestigiales)
SnO ₂	0,2-0,4

ES 2 519 570 T3

V_2O_5 0,01-0,04

CoO 0,01-0,12 (por ejemplo, 0,01-0,07)

Fe_2O_3 0,005-0,1,

SnO_2 puede estar incluido como el único agente de afinado.

5 Se ha indicado que las composiciones anteriores “están constituidas esencialmente por” la lista de óxidos dada. Esto significa que, en dichas composiciones, la suma de los óxidos enumerados representa al menos el 95% y generalmente al menos el 98% en peso. No se excluye completamente encontrar, en pequeñas cantidades, otros elementos en dichas composiciones, tales como óxidos de lantano o itrio. La presencia de colorantes diferentes de V_2O_5 y CoO no se desea.

De acuerdo con una realización adicional, la presente divulgación se refiere a artículos hechos al menos parcialmente de una composición de vitrocerámica desvelada. Dichos artículos están ventajosamente hechos completamente de la composición de vitrocerámica desvelada en el presente documento.

10 Dichos artículos ventajosamente están constituidos por placas de cocina. Dichas placas de cocina generalmente están hechas completamente de vitrocerámica, pero no se excluye que éstas estén sólo parcialmente hechas de la misma (en la misma placa, es posible encontrar, por ejemplo, un área de cuarzo β y un área de espodumeno β opaco).

15 Se observa, sin embargo, que el campo de aplicación no está limitado a placas de cocina. Los artículos desvelados también pueden estar constituidos especialmente por utensilios de cocina o filtros ópticos.

20 De acuerdo con una realización adicional, la divulgación se refiere a vidrios de alumino-silicato de litio, que son precursores de las vitrocerámicas desveladas. Dichos vidrios tienen una composición, tal como se ha descrito anteriormente, que contiene tanto V_2O_5 como CoO (de la forma más ventajosa V_2O_5 , CoO y SnO_2), con poco y preferentemente nada de NiO. Dichos vidrios ventajosamente tienen una transmisión óptica, para cualquier longitud de onda entre 1000 y 2500 nm, de más del 60%, para un grosor de 3 mm. Esto les hace más fáciles de fundirse.

25 De acuerdo con una realización adicional más, se desvela un proceso para producir una vitrocerámica tal como se ha descrito anteriormente. Dicho proceso incluye tratamiento térmico de un vidrio de alumino-silicato de litio, que es un precursor de dicha vitrocerámica, o de una mezcla de materias primas minerales, que es, a su vez, un precursor de dicho vidrio de alumino-silicato de litio, en condiciones que garantizan sucesivas fusión, afinado y a continuación ceramización. Dicho proceso puede realizarse con ingredientes adecuados, para obtener una vitrocerámica tal como se desvela en el presente documento, una vitrocerámica de cuarzo β oscura que tiene las novedosas propiedades ópticas mencionadas anteriormente. Esto se realiza con un vidrio o una carga mineral cuya composición corresponde a la de una vitrocerámica de acuerdo con una realización (es decir, una vitrocerámica cuya composición contiene V_2O_5 , CoO y poco o nada de NiO).

30 De acuerdo con una realización adicional, se desvela un proceso para producir un artículo tal como se ha descrito anteriormente. Dicho proceso incluye:

- fusión de un vidrio de alumino-silicato de litio o de una mezcla de materias primas minerales, que es un precursor de dicho vidrio, conteniendo dicho vidrio o dicha mezcla una cantidad eficaz y no excesiva de al menos un agente de afinado, seguido por afinado del vidrio fundido obtenido;
- 35 • enfriamiento del vidrio fundido afinado obtenido, y, simultáneamente, conformación del mismo en la forma deseada para el artículo objetivo; y
- ceramización de dicho vidrio conformado.

40 Dicho proceso se realiza con ingredientes adecuados, para obtener un artículo cuya estructura contiene, o incluso está constituida por, una vitrocerámica de cuarzo β que tiene las novedosas propiedades ópticas mencionadas anteriormente. Éste se realiza con un vidrio o una carga mineral cuya composición corresponde a la de una vitrocerámica de acuerdo con una realización (es decir, una vitrocerámica cuya composición contiene V_2O_5 , CoO y poco o nada NiO).

La etapa de ceramización de los dos procesos anteriores se realiza para obtener una vitrocerámica de cuarzo β . Ésta incluye dos etapas sucesivas:

- 45 • una (primera) etapa de nucleación durante la cual el producto es llevado a una temperatura generalmente de entre 680°C y 820°C, durante un periodo generalmente de entre 15 minutos y 2 horas, y
- una (segunda) etapa de crecimiento cristalino durante la cual el producto es llevado a una temperatura

generalmente de entre 870°C y 990°C durante un periodo generalmente de entre 15 minutos y 2 horas. Es bien conocido por los expertos en la materia que si este tratamiento de crecimiento cristalino se realiza durante demasiado tiempo y/o a una temperatura demasiado elevada, la solución sólida de cuarzo β se transforma en una solución sólida de espodumeno β , que está acompañada por opacificación del producto.

- 5 De acuerdo con una variante de los dos procesos anteriores, que es particularmente ventajosa cuando la fusión se realiza en un horno de combustión (y con o sin suministro de electricidad), el vidrio precursor (usado como material de partida o que resulta de la fusión de una carga mineral) tiene una transmisión óptica, para cualquier longitud de onda entre 1000 y 2500 nm, de más del 60%, para un grosor de 3 mm. La etapa de fusión (y afinado) puede, por lo tanto, optimizarse.
- 10 En el presente documento se observa que la coloración característica de las vitrocerámicas y artículos vitrocerámicos obtenidos de acuerdo con las realizaciones desveladas, en base a la acción combinada de V_2O_5 y CoO, es moderadamente sensible a las condiciones de implementación exactas de los procesos para obtener dichas vitrocerámicas y artículos vitrocerámicos (materiales de partida usados, temperatura de fusión, etc.). Éste es un punto muy ventajoso.
- 15 De acuerdo con una realización adicional, la divulgación se refiere al uso combinado de óxido de vanadio y óxido de cobalto para la preparación de una vitrocerámica o un artículo que tiene las propiedades ópticas mencionadas anteriormente, ventajosamente para la preparación de una vitrocerámica o un artículo de acuerdo con las variantes ventajosas mencionadas anteriormente. Es posible hablar de un uso combinado en tanto que estos dos colorantes produzcan dentro de la vitrocerámica acciones complementarias con respecto a las especificaciones mencionadas anteriormente (buena transmisión en el ámbito infrarrojo, baja transmisión en el ámbito visible y transmisión significativa en el ámbito azul). Estos dos colorantes se usan en ausencia de una cantidad significativa de óxido de níquel, ventajosamente en ausencia de óxido de níquel, y en cualquier caso en presencia de menos del 0,2% en peso de óxido de níquel.
- 20 Estos se usan ventajosamente en presencia de SnO_2 , que actúa como agente de afinado. Con respecto a las cantidades ventajosas a incorporar de los diversos óxidos, se hace referencia a las afirmaciones anteriores. Un experto en la materia ya habrá apreciado el valor de la presente divulgación. Dicha divulgación se ilustra a continuación mediante los ejemplos a continuación en el presente documento.
- 25

Ejemplo A (realización) y ejemplos comparativos 1 y 2

- 30 Para producir lotes de 1 kg de vidrio precursor, los materiales de partida, en las proporciones (proporciones expresadas en porcentajes en peso de óxidos) que se dan en la primera parte de la tabla 1 a continuación, se mezclan cuidadosamente entre sí.

Las mezclas se colocan en crisoles de sílice y se funden a 1650°C.

Después de la fusión, los vidrios se laminan a un grosor de 6 mm y se recuecen a 680°C durante 1 hora.

La transmisión T de infrarrojos (IR) de los vidrios se midió en muestras pulidas de 3 mm de grosor.

- 35 Muestras de vidrio (en forma de placas de aproximadamente 10 cm × 10 cm) se ceramizaron a continuación someténdolas al siguiente tratamiento térmico:
- calentamiento rápido a 700°C,
 - calentamiento de 700°C a 800°C a una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto,
 - calentamiento de 800°C a 925°C a una velocidad de calentamiento de 12°C/minuto,
 - mantenimiento a 925°C durante 15 minutos,
 - enriamiento a la velocidad de enfriamiento del horno.
- 40

Las propiedades ópticas de las placas vitrocerámicas obtenidas se midieron en muestras pulidas de 3 y 1 mm de grosor. Se usó el patrón de luz C (observador a 2°).

Las propiedades ópticas de los vidrios y las vitrocerámicas se dan en la segunda parte de la tabla 1 a continuación.

- 45 El ejemplo A es un ejemplo de una realización.

Los ejemplos 1 y 2 son ejemplos comparativos. La vitrocerámica del ejemplo 1, que contiene un contenido excesivo de CoO, muestra una transmisión excesivamente baja en el ámbito infrarrojo. La vitrocerámica del ejemplo 2, que contiene NiO, tiene una transmisión excesivamente alta en el ámbito visible y una transmisión excesivamente baja en el ámbito infrarrojo.

Tabla 1

Ejemplos	A	1	2
Composición			
SiO ₂	68,8	68,8	68,8
Al ₂ O ₃	19,5	19,5	19,5
Li ₂ O	3,45	3,45	3,45
MgO	0,88	0,88	0,88
ZnO	1	1	1
TiO ₂	2,6	2,6	2,6
ZrO ₂	1,8	1,8	1,8
BaO	0,75	0,75	0,75
As ₂ O ₃	0,9	0,9	0,9
V ₂ O ₅	0,15	0,15	0,15
CoO	0,1	0,15	
NiO			0,15
Fe ₂ O ₃	0,04	0,04	0,04
Propiedades ópticas			
Vidrio precursor			
• IR			
T mínima entre 1000 y 2500 nm (muestra de 3 mm de grosor)	72%	60%	65%
Vitrocerámica			
• IR			
T mínima entre 1000 y 2500 nm (muestra de 3 mm de grosor)	60%	52%	49%
• Visible			
T mínima entre 450 y 480 nm (muestra de 1 mm de grosor)	16%		
Y (muestra de 3 mm de grosor)	3,8%	2,4%	23,3%

Ejemplos B, C, D y E (realizaciones)

5 Para producir lotes de 2 kg de vidrio precursor, los materiales de partida, en las proporciones (proporciones expresadas en porcentajes en peso de óxidos) que se dan en la primera parte de la tabla 2 a continuación, se mezclan cuidadosamente entre sí.

Las mezclas se colocan en crisoles de platino y se funden a 1650°C.

Después de la fusión, los vidrios se laminan a un grosor de 6 mm y se recuecen a 650°C durante 1 hora.

La transmisión T de infrarrojos (IR) de los vidrios se midió en muestras pulidas de 3 mm de grosor.

10 Muestras de vidrio (en forma de placas de aproximadamente 10 cm × 10 cm) se ceramizaron a continuación

sometiéndolas a los tratamientos térmicos a continuación.

Ejemplo B:

5

- calentamiento rápido a 650°C,
- aumento durante 24 minutos de 650 a 820°C,
- aumento durante 10 minutos de 820 a 880°C,
- mantenimiento a 880°C durante 10 minutos,
- enfriamiento a la velocidad de enfriamiento del horno.

Ejemplos C y D:

10

- calentamiento rápido a 650°C,
- aumento durante 24 minutos de 650 a 820°C,
- aumento durante 10 minutos de 820 a 970°C,
- mantenimiento a 970°C durante 10 minutos,
- enfriamiento a la velocidad de enfriamiento del horno.

Ejemplo E:

15

- calentamiento rápido a 650°C,
- aumento durante 31 minutos de 650 a 820°C,
- aumento durante 7 minutos de 820 a 920°C,
- mantenimiento a 920°C durante 10 minutos,
- enfriamiento a la velocidad de enfriamiento del horno.

20

Las propiedades ópticas de las placas de vidrio ceramizado (placas vitrocerámicas) obtenidas se midieron en muestras pulidas de 3 mm de grosor. Se usó el patrón de luz C (observador a 2°).

Las propiedades ópticas de los vidrios y vitrocerámicas se dan en la segunda parte de la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ejemplos	B	C	D	E
Composición				
SiO ₂	65,13	68,85	68,8	65,665
Al ₂ O ₃	20,5	19,3	19,3	20,2
Li ₂ O	3,8	3,55	3,55	3,8
MgO	0,4	1,1	1,1	0,4
ZnO	1,5	1,6	1,6	1,5
TiO ₂	3	2,65	2,65	2,9
ZrO ₂	1,35	1,7	1,7	1,2
BaO	2,5	0,8	0,8	2,6
CaO	0,45			0,5
Na ₂ O	0,65			0,6
K ₂ O	0,3			0,2

ES 2 519 570 T3

SnO ₂	0,3	0,3	0,3	0,3
V ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,03
CoO	0,02	0,05	0,1	0,015
Fe ₂ O ₃	0,08	0,08	0,08	0,09
Propiedades ópticas*				
Vidrio precursor				
• IR				
T mínima entre 1000 y 2500 nm (%)		61	62	76
Vidrocerámica				
• IR				
T mínima entre 1000 y 2500 nm (%)	6571	60	5558	68,60
T a 1300 nm 5%)		64		73,10
• Visible				
T mínima entre 450 y 480 nm (%)	0,87	0,6	1	1,3
Y (%)	3,3	2,8	2,6	3,2
*medidas en muestras de 3 mm de grosor.				

REIVINDICACIONES

1. Una vitrocerámica transparente, que incluye óxido de vanadio, que contiene una solución sólida de cuarzo β como fase cristalina principal, que comprende:
- 5 - una transmisión óptica, para cualquier longitud de onda entre 1000 y 2500 nm, mayor del 50% para un grosor de 3 mm;
- una transmisión integrada Y, en el ámbito visible entre 380 y 780 nm, medida con un patrón de luz C, de entre el 1,5% y el 5%, para un grosor de 3 mm; y
- 10 - una transmisión óptica, para cualquier longitud de onda entre 450 y 480 nm, mayor del 0,5% para un grosor de 3 mm; y
- cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, contiene:
- del 0,01% al 0,2% de óxido de vanadio,
- del 0,01% al 0,12% de óxido de cobalto, y
- menos del 0,02% en peso de óxido de níquel.
- 15
2. La vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, cuya composición contiene, como agente de afinado, As_2O_3 y/o Sb_2O_3 , y óxido de vanadio en una cantidad del 0,1% al 0,2% en peso.
- 20
3. La vitrocerámica de acuerdo con la reivindicación 1, cuya composición contiene, como agente de afinado, SnO_2 y óxido de vanadio en una cantidad del 0,01% al 0,04% en peso.
4. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya composición no contiene más del 0,1 % en peso de Fe_2O_3 .
- 25
5. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, está constituida esencialmente por:
- | | |
|-----------|---------|
| SiO_2 | 60-72 |
| Al_2O_3 | 18-23 |
| Li_2O | 2,5-4,2 |
| MgO | 0-3 |
| ZnO | 1-3 |
| TiO_2 | 1,5-4 |
| ZrO_2 | 0-2,5 |
| BaO | 0-3 |
| SrO | 0-3 |
| CaO | 0-2 |
| Na_2O | 0-1,5 |

ES 2 519 570 T3

K₂O 0-1,5
P₂O₅ 0-5
As₂O₃ 0-1
Sb₂O₃ 0-1
SnO₂ 0-0,5
V₂O₅ 0,01-0,2
CoO 0,01-0,12
Fe₂O₃ 0,005-0,1,

6. La vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuya composición, expresada en porcentajes en peso de óxidos, está constituida esencialmente por:

SiO₂ 60-72
Al₂O₃ 18-23
Li₂O 2,5-4,2
MgO 0-3
ZnO 1-3
TiO₂ 1,5-4
ZrO₂ 0-2,5
BaO 0-3
SrO 0-3
CaO 0-2
Na₂O 0-1,5
K₂O 0-1,5
P₂O₅ 0-5
As₂O₃ 0
Sb₂O₃ 0
SnO₂ 0,2-0,4
V₂O₅ 0,01-0,04
CoO 0,01-0,12
Fe₂O₃ 0,005-0,1,

5 7. Un artículo hecho, al menos parcialmente, de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El artículo de acuerdo con la reivindicación 7, constituido por una placa de cocina.
9. Un proceso para producir un artículo de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, que incluye sucesivamente:
- 5 fusión de un vidrio de aluminio-silicato de litio o de una mezcla de materias primas minerales precursoras de vidrio de aluminio-silicato de litio, conteniendo dicho vidrio o dicha mezcla al menos un agente de afinado, seguido por afinado del vidrio fundido obtenido;
- enfriamiento del vidrio fundido afinado obtenido y, simultáneamente, su conformación en una forma deseada para el artículo objetivo; y
- 10 ceramización de dicho vidrio conformado, en el que dicho vidrio o dicha mezcla de materiales precursores tienen una composición que corresponde a la de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Un vidrio de aluminio-silicato de litio, que es un precursor de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, cuya composición corresponde a la de la vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 15
11. Un proceso para producir una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye tratamiento térmico de un precursor de vidrio de aluminio-silicato de litio o de una mezcla de materias primas minerales precursoras de vidrio de aluminio-silicato de litio en condiciones que garantizan sucesivamente fusión, afinado y a continuación ceramización, teniendo dicho vidrio o dicha mezcla de materiales precursores una composición que corresponde a la de una vitrocerámica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 20