

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 732**

51 Int. Cl.:

C03C 10/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2007 PCT/EP2007/059787**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2008 WO08034797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2007 E 07820256 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2069250**

54 Título: **Proceso para la preparación de material de vidrio cerámico en forma de láminas y láminas obtenidas de ese modo.**

30 Prioridad:

18.09.2006 IT FI20060231

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

22.01.2018

73 Titular/es:

**COLOROBIA ITALIA S.P.A. (100.0%)
VIA PIETRAMARINA, 53
50053 SOVIGLIANA VINCI (FIRENZE), IT**

72 Inventor/es:

**BALDI, GIOVANNI;
BORELLI, GAUDENZIO;
ANTONINI, ALESSIO y
BITOSI, MARCO**

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

ES 2 650 732 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

Proceso para la preparación de material de vidrio cerámico en forma de láminas y láminas obtenidas de ese modo

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere al campo de los materiales cerámicos y de los procesos de fabricación de los mismos.

10 **Estado de la técnica**

[0002] Como se conoce, el vidrio es un material amorfo obtenido por fusión de compuestos cristalinos, normalmente óxidos, y el enfriamiento posterior de la masa fundida.

15 [0003] Por el contrario, para obtener materiales de vidrio cerámico, se funden mezclas apropiadas de óxidos, la masa fundida obtenida de ese modo se somete a un enfriamiento rápido por medio de operaciones de conformado (prensado estático o con rodillos, centrifugación, inyección, soplado, extrusión, doblado en caliente) y a continuación el producto semiacabado se somete a ciclos térmicos apropiados en los que se desarrollan núcleos cristalinos (homogéneos o heterogéneos) y posteriormente crecen. Tales procesos se desvelan, por ejemplo, en los
20 documentos de Patente US 2003/054935, EP 1 435 343 y US 2002/023463. La presencia de fases cristalinas y la microestructura particular determinada por la presencia contemporánea de estas con la matriz amorfa imparte rasgos quimicofísicos superiores a los del vidrio inicial en el material final (dureza, brillo, resistencia a tensiones y al grabado, etc.) que los hacen particularmente útiles en diversos campos y que no tienen nada en común con las propiedades análogas del vidrio.

25 [0004] Obviamente, los ciclos de procesamiento del vidrio y el vidrio cerámico son completamente diferentes también debido a que no es posible procesar de forma continua la masa de óxido fundida que, como se ha mencionado anteriormente, constituye la primera etapa de la preparación y que se enfría rápidamente por medio de diversas operaciones de conformado (prensado estático o con rodillos). Por otra parte, es evidente lo útil que sería
30 poder someter la masa fundida de los precursores del material de vidrio cerámico a los ciclos de fabricación normales que se usan para fabricar vidrio tanto por sencillez de proceso como debido a que permitiría obtener el material final con una gran facilidad y en formatos de cualquier dimensión deseada.

35 **Sumario de la invención**

[0005] El presente Solicitante ha inventado un proceso con el que es posible procesar la masa de óxido fundida para el material de vidrio cerámico implementando las mismas operaciones y explotando el mismo equipo industrial que se usa habitualmente para el procesamiento y la fabricación de vidrio.

40 **Descripción detallada de la invención**

[0006] La presente invención consiste en superar los problemas mencionados anteriormente en virtud de un proceso que comprende la fusión de una mezcla apropiada de óxidos, el procesamiento de la masa fundida de acuerdo con los procesos normales de fabricación de vidrio (laminación, conformado, soplado, etc.) y el tratamiento posterior del material obtenido de ese modo en ciclos de cristalización adecuados.

[0007] De acuerdo con la invención, la mezcla de óxidos iniciales consiste básicamente en una composición como se define en la reivindicación 1. De acuerdo con la invención, los porcentajes de los componentes (expresados en peso con respecto al peso total de la mezcla final) son:

50 SiO_2 : 50 % - 80 %; Al_2O_3 : 5 % - 30 %; Li_2O 3 % - 20 %

[0008] Los otros óxidos posiblemente presentes se seleccionan entre el grupo que consiste en ZnO , P_2O_5 , K_2O , Na_2O , CaO , MgO , BaO . Los óxidos mencionados anteriormente, si estuvieran presentes en la mezcla, representan un porcentaje en peso comprendido, respectivamente, entre:

55 ZnO : 0,1 - 3 %; P_2O_5 : 0,1 - 5 %; K_2O : 1-5 %, Na_2O : 0,1 - 6 %, CaO : 0,1 - 6 %; MgO : 0,1 - 6 %, BaO : 0,1 - 5 %; ZrO_2 : 0,1 - 4 %.

60 [0009] Las mezclas de óxidos que se han descrito anteriormente presentan un punto de fusión de 1500 a 1550 °C y por lo tanto se pueden fundir en los hornos de gas normales que se usan para fundir vidrio y los materiales fundidos están exentos de piedras de composición y burbujas y con una viscosidad de modo que permita el proceso de formación adicional de los mismos.

65 [0010] El proceso de formación y el recocido posterior se llevan a cabo en las condiciones de procesamiento normales que se usan para la formación de vidrio. El material fundido se lamina haciéndolo pasar a través de un

sistema de rodillos que al mismo tiempo comprime el laminado hasta el espesor requerido y lo alimenta hacia delante. Posteriormente, la lámina continua formada de ese modo entra en un horno de temperatura controlada denominado horno de recocido que permite aliviar las posibles tensiones mecánicas causadas al vidrio durante la etapa de formación con rodillos. A la salida del horno de recocido, los bordes de la lámina se cortan, posiblemente se enderezan y se cortan de acuerdo con los tamaños apropiados, y el proceso permite, por ejemplo, la fabricación continua de láminas de grandes dimensiones.

[0011] Preferentemente, la masa se procesa con una viscosidad de aproximadamente $\text{Log } \eta = 4$.

[0012] Normalmente, la masa fundida durante el proceso de prensado se somete a un enfriamiento rápido, a una temperatura que corresponde a $\text{log } \eta = 13$, a la que se disipan las tensiones acumuladas en un tiempo de aproximadamente 1 hora.

[0013] Además de la composición de la mezcla, el ciclo de cristalización térmica también es importante para el proceso de acuerdo con la invención.

[0014] Dicho ciclo térmico se debe llevar a cabo a una temperatura de 550 °C a 920 °C y durante tiempos de 2 a 6 horas, durando el ciclo global 12-25 horas.

[0015] Al variar los tiempos y la temperatura dentro de los intervalos mencionados anteriormente, también es posible variar las características de aspecto de cada material.

[0016] Por ejemplo, partiendo de una temperatura de 550 °C y haciéndola variar en aumentos de etapa de 20 °C, es posible obtener un intervalo que abarca del efecto azul debido al fenómeno Tyndall, a semitransparente hasta un blanco perfectamente opaco. A continuación se muestran algunos ejemplos de preparación de materiales de vidrio cerámico de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1

[0017] Una mezcla de óxidos que tiene la siguiente composición:

Óxidos	% en peso
SiO ₂	78,61
Al ₂ O ₃	5,35
ZnO	0,52
Li ₂ O	11,23
P ₂ O ₅	1,95
K ₂ O	2,34

se fundió en un horno de gas (oxígeno-metano) a una temperatura de 1450 °C. Después de aproximadamente 36 horas, el material fundido parece perfectamente refinado, y de ese modo se toma a la temperatura de procesamiento ($\text{log } \eta = 4$) y se conforma de acuerdo con la técnica conocida para el procesamiento de vidrio, en la forma y las dimensiones deseadas. En este caso, la masa fundida durante el proceso de prensado se somete a un enfriamiento rápido, a una temperatura que corresponde a $\text{log } \eta = 13$, y se mantiene constante de un modo tal que se disipan las tensiones acumuladas en un tiempo de aproximadamente 1 hora.

[0018] El ciclo de cristalización se llevó a cabo manteniendo la lámina a 820 °C durante 1 hora y a continuación disminuyendo constantemente la temperatura para alcanzar la temperatura ambiente en 12 horas.

[0019] El análisis de difracción muestra cómo después de una cristalización a 820 °C durante 130 minutos están presentes las siguientes fases: cuarzo beta [11-0252] y silicato de litio Li₂Si₂O₅ [40-0376] (numeración JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo)).
Características mecánicas:

Microdureza: 740 Hv (carga = 100 g)

Otras características:

Tipo de ensayo	Método de determinación	Valores mínimos
Absorción de agua	EN 99	< 0,5 %

ES 2 650 732 T3

Tipo de ensayo	Método de determinación	Valores mínimos
Resistencia al doblado	EN 100	> 27 N/mm ²
Resistencia a la tracción		> 200-250 kg
Resistencia a la abrasión	EN 102-EN 154	< 205 mm ³
Dureza	EN 101 -EN 176	> 6
Resistencia al choque térmico	EN 104-EN 176	Debe superar el ensayo
Resistencia a la escarcha	EN 102	Debe superar el ensayo
Resistencia a los productos químicos	EN 106-EN 122	Debe superar el ensayo

Ejemplo 2

[0020] Una mezcla de óxidos que tiene la siguiente composición:

5

Óxidos	% en peso
SiO ₂	74,61
Al ₂ O ₃	9,35
ZnO	0,52
Li ₂ O	11,23
P ₂ O ₅	1,95
K ₂ O	2,34

se fundió en un horno de gas (oxígeno-metano) a una temperatura de 1450 °C. Después de aproximadamente 36 horas, el material fundido parece perfectamente refinado, y de ese modo se toma a la temperatura de procesamiento (log η = 4) y se conforma de acuerdo con la técnica, en la forma y las dimensiones deseadas. En este caso, la masa fundida durante el proceso de prensado se somete a un enfriamiento rápido, a una temperatura que corresponde a aproximadamente log η = 13, y se mantiene constante de un modo tal que se disipen las tensiones acumuladas en un tiempo de aproximadamente 1 hora.

10

[0021] El ciclo de cristalización se llevó a cabo manteniendo la lámina a 900 °C durante 1 hora y a continuación disminuyendo constantemente la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente en 12 horas.

15

[0022] El análisis de difracción muestra cómo después de una cristalización a 900 °C durante 60 minutos están presentes las siguientes fases: silicato de litio y aluminio [35-0794] y silicato de litio Li₂Si₂O₅ [40-0376].
Características mecánicas:

20

Microdureza 832 Hv (carga = 100 g)

Otras características:

Tipo de ensayo	Método de determinación	Valores mínimos
Absorción de agua	EN 99	< 0,5 %
Resistencia al doblado	EN 100	> 27 N/mm ²
Resistencia a la tracción		> 200-250 kg
Resistencia al choque térmico	EN 104-EN 176	Debe superar el ensayo
Resistencia al grabado	EN 106-EN 122	Debe superar el ensayo

25

Ejemplo 3

[0023] Una mezcla de óxidos que tiene la siguiente composición:

Óxidos	% en peso
SiO ₂	75,60

ES 2 650 732 T3

Óxidos	% en peso
Al ₂ O ₃	8,35
ZnO	0,50
Li ₂ O	9,75
P ₂ O ₅	1,95
K ₂ O	2,35
Na ₂ O	1,00
CaO	0,50

se fundió en un horno de gas (oxígeno-metano) a una temperatura de 1450 °C. Después de aproximadamente 36 horas, el material fundido parece perfectamente refinado, y de ese modo se toma a la temperatura de procesamiento (log η = 4) y se conforma de acuerdo con la técnica, en la forma y las dimensiones deseadas.

5 **[0024]** En este caso, la masa fundida durante el proceso de prensado se somete a un enfriamiento rápido, a una temperatura que corresponde a log η = 13 y se mantiene constante de un modo tal que se disipen las tensiones acumuladas en un tiempo de aproximadamente 1 hora. El ciclo de cristalización se llevó a cabo por aumento de la temperatura a 820 °C en aproximadamente 4 horas, manteniéndola constante durante 4 horas, y a continuación disminuyéndola de nuevo para alcanzar la temperatura ambiente en 12 horas.

10 **[0025]** El análisis de difracción muestra cómo después de una cristalización a 820 °C durante 4 horas están presentes silicato de litio y aluminio [21-0503] y silicato de litio Li₂Si₂O₅ [40-0376].
Características mecánicas:

15 Microdureza: 830 Hv (carga = 100 g)

Otras características:

Tipo de ensayo	Método de determinación	Valores mínimos
Absorción de agua	EN 99	< 0,5 %
Resistencia al doblado	EN 100	> 27 N/mm ²
Resistencia a la tracción		> 200-250 kg
Resistencia a la abrasión	EN 102-EN 154	< 205 mm ³
Dureza	EN 101 -EN 176	> 6
Resistencia al choque térmico	EN 104-EN 176	Debe superar el ensayo
Resistencia a la escarcha	EN 102	Debe superar el ensayo
Resistencia al grabado	EN 106-EN 122	Debe superar el ensayo

20 **[0026]** De forma similar a la que se describe en los ejemplos precedentes, se obtuvieron resultados similares usando las siguientes mezclas de óxidos:

	Formulación A	Formulación B	Formulación C	Formulación D
SiO₂	77,61	78,46	75,59	75,13
Li₂O	10,23	7,23	11,24	9,68
Al₂O₃	5,35	5,49	5,36	8,31
K₂O	2,34	2,34	2,34	2,33
P₂O₅	2,95	1,95	1,95	1,94
ZnO	1,52	4,52	0,52	0,52
MgO	-	1,00	3,00	-
BaO	-	-	-	0,93
ZrO₂	-	-	-	1,14

[0027] Procediendo como se muestra en los ejemplos, se obtuvieron láminas de tamaño considerable, por ejemplo hasta 2,00 x 3,00 metros, que en virtud de las propiedades excepcionales mostradas anteriormente se pueden usar en construcciones para pavimentación y panelación.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para fabricar material de vidrio cerámico en forma de láminas, en el que:

- 5 - se funden las mezclas de óxidos usadas para fabricar el material de vidrio cerámico;
 - la masa vítrea fundida obtenida de ese modo se hace pasar a través de un sistema de rodillos para formar una lámina continua;
 - dicha lámina anterior se somete a un ciclo de cristalización térmica;

10 **caracterizado por que** dichas mezclas de óxidos consisten en (expresado en peso con respecto al peso total de la mezcla final):

a)	SiO ₂	78,61
	Al ₂ O ₃	5,35
	ZnO	0,52
	Li ₂ O	11,23
	P ₂ O ₅	1,95
	K ₂ O	2,34
b)	SiO ₂	74,61
	Al ₂ O ₃	9,35
	ZnO	0,52
	Li ₂ O	11,23
	P ₂ O ₅	1,95
	K ₂ O	2,34
c)	SiO ₂	75,60
	Al ₂ O ₃	8,35
	ZnO	0,50
	Li ₂ O	9,75
	P ₂ O ₅	1,95
	K ₂ O	2,35
	Na ₂ O	1,00
	CaO	0,50
d)	SiO ₂	77,61
	Li ₂ O	10,23
	Al ₂ O ₃	5,35
	K ₂ O	2,34
	P ₂ O ₅	2,95
	ZnO	1,52
e)	SiO ₂	78,46
	Li ₂ O	7,23
	Al ₂ O ₃	5,49
	K ₂ O	2,34
	P ₂ O ₅	1,95
	ZnO	4,52
	MgO	1,00
f)	SiO ₂	75,59

ES 2 650 732 T3

	Li ₂ O	11,24
	Al ₂ O ₃	5,36
	K ₂ O	2,34
	P ₂ O ₅	1,95
	ZnO	0,52
	MgO	3,00
g)	SiO ₂	75,13
	Li ₂ O	9,68
	Al ₂ O ₃	8,31
	K ₂ O	2,34
	P ₂ O ₅	1,95
	ZnO	0,52
	BaO	0,93
	ZrO ₂	1,14

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ciclo de cristalización térmica, que constituye la última etapa del proceso antes del enfriamiento final, se lleva a cabo a una temperatura de 550 °C a 920 °C y durante tiempos de 2 a 6 horas, durando el ciclo total 12 - 25 horas.

5 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el ciclo de cristalización se lleva a cabo comenzando desde 550 °C y variando la temperatura en incrementos de 20 °C.

4. Láminas de material de vidrio cerámico obtenidas de acuerdo con los procesos de las reivindicaciones 1-3.

10 5. Las láminas de material de vidrio cerámico de acuerdo con la reivindicación 4 en las que dichas láminas tienen dimensiones de hasta 2,00 x 3,00 metros.