(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 662 368**

(51) Int. Cl.:

C03C 3/087	(2006.01)
C03C 4/02	(2006.01)
C03C 4/10	(2006.01)
C03C 10/00	(2006.01)
C03C 10/14	(2006.01)
C03C 3/083	(2006.01)
C03C 3/085	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2012** **PCT/EP2012/059116**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012** **WO12156444**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012** **E 12722711 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 2709961**

(54) Título: **Materiales vitrocerámicos de cuarzo-beta con curva de transmisión controlada; artículos de materiales vitrocerámicos correspondientes y vidrios precursores**

(30) Prioridad:

16.05.2011 FR 1154213

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.04.2018

(73) Titular/es:

EUROKERA (100.0%)
B.P. 1
77640 Jouarre, FR

(72) Inventor/es:

COMTE, MARIE JACQUELINE MONIQUE;
LISMONDE, MICHEL y
MELSCOËT-CHAUVEL, ISABELLE

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 662 368 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 de cuarzo-beta con curva de transmisión controlada; artículos de materiales vitrocerámicos correspondientes y vidrios precursores

Antecedentes

La presente divulgación se refiere a materiales vitrocerámicos del tipo aluminosilicato de litio, que tienen un color oscuro y que contienen una solución sólida de cuarzo β como la fase cristalina predominante. La divulgación se refiere también a artículos preparados a partir de dichos materiales vitrocerámicos, vidrios precursores para dichos materiales vitrocerámicos, y a métodos para obtener dichos materiales vitrocerámicos y artículos relacionados.

Descripción detallada

El solicitante es un fabricante de productos vitrocerámicos previstos para el mercado doméstico, tales como encimeras de cocina, puertas y ventanas ignífugas, ventanas de estufas y hornos, inserts de chimeneas, etc. Los fabricantes han estado produciendo millones de encimeras vitrocerámicas de aluminosilicato de litio durante los últimos 20 años. Los fabricantes han producido especialmente placas tales como se describen en la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045 y, más particularmente, dichas placas de un material vitrocerámico que contienen una solución sólida de cuarzo β como la fase cristalina predominante, coloreada con óxido de vanadio (V_2O_5), y comercializada con la marca Kerablack®. Estas placas tienen propiedades características y especialmente un coeficiente de expansión térmica cercano a cero (para soportar choques térmicos) asociado con una curva de transmisión óptica específica. Dicha curva de transmisión óptica específica para un grosor de 4 mm es tal que la transmisión óptica integrada T_v, en la gama del visible (entre 380 y 780 nm según se mide con el iluminante D65, el observador a 2°) está entre 0,8 y 2%, ventajosamente entre 1 y 1,7%. Por tanto, se tiene $0,8 \leq T_v \leq 2$ %, ventajosamente $1\ \% \leq T_v \leq 1,7$ %. Si la transmisión óptica integrada es mayor del 2%, los elementos de calentamiento, dispuestos debajo de la placa, no están ocultos cuando están fuera de servicio y si dicha transmisión óptica integrada es menor del 0,8%, dichos elementos de calentamiento en servicio no están visibles (problema de seguridad).

La transmisión óptica a 625 nm para un grosor de 4 mm es mayor de 3,5%, ventajosamente mayor de 4% (T_{625} > 3,5%, ventajosamente T_{625} > 4%). Con esto, Es posible ver pantallas rojas (el color más comúnmente utilizado) dispuestas debajo de la placa. La transmisión óptica a 950 nm (infrarrojo cercano) para un grosor de 4 mm está entre 50 y 70% ($50\% \leq T_{950} \leq 70\%$). Con esto es posible utilizar botones de control electrónico convencionales, que emiten y reciben en esta longitud de onda. La transmisión óptica infrarroja a 1.600 nm para un grosor de 4 mm está entre 65 y 75% ($65\% \leq T_{1600} \leq 75\%$). Si dicha transmisión óptica infrarroja es menor del 65%, las prestaciones de calentamiento de la placa no son satisfactorias y si dicha transmisión óptica infrarroja es mayor del 75%, dichas prestaciones de calentamiento son excesivas y pueden inducir el calentamiento peligroso de los materiales cerca de la placa.

Las placas de este tipo proporcionan una completa satisfacción. Sin embargo, su composición contiene óxido de arsénico, que se usa como agente clarificante durante la etapa de fundir la carga vitrificable de las materias primas utilizadas. Un experto en la materia es consciente de las tres etapas sucesivas aplicadas para obtener artículos vitrocerámicos: fusión y clarificación de una carga vitrificable de materias primas y a continuación conformado, y a continuación tratamiento térmico de cristalización (denominado también tratamiento de ceramización) y, por motivos evidentes de protección del medio ambiente, se desea evitar el uso de este compuesto tóxico. Se indica incidentalmente que la patente de Estados Unidos n.º 5.070.045 menciona óxido de arsénico y óxido de antimonio como agentes de clarificación convencionales. Ya que ambos productos son tóxicos, debe evitarse el uso de cualquiera de ellos de forma deseable. El solicitante desea por tanto desarrollar placas de comportamiento novedoso, que tengan las mismas propiedades de transmisión óptica (propiedades funcionales: véase anteriormente) que las placas Kerablack®, pero exentas de óxido de arsénico (y de óxido de antimonio) en su composición.

Se ha recomendado óxido de estaño (SnO_2) durante muchos años como agente clarificante, en vez y en lugar de óxido de arsénico (y/u óxido de antimonio). Esta sustitución no es, sin embargo, totalmente neutra.

Por una parte, el óxido de estaño tiene peor comportamiento como agente clarificante que el óxido de arsénico. Por lo tanto, en términos absolutos, debería introducirse en una cantidad relativamente grande, lo que no está exento de problemas, más particularmente de desvitrificación. Por lo tanto, se propusieron diversas alternativas de acuerdo con la técnica anterior para obtener un comportamiento de clarificación elevado y aplicar especialmente la clarificación con dicho óxido de estaño a una temperatura más elevada (véase el documento EP 1 313 675), y utilizando auxiliares de clarificación tales como flúor, bromo, óxido de manganeso y/u óxido de cerio con dicho óxido de estaño (véanse los documentos WO 2007/03566, WO 2007/03567 y WO 2007/065910, respectivamente).

Por otro lado, el óxido de estaño es un agente reductor más potente que el óxido de arsénico (y el óxido de antimonio). Por lo tanto, su influencia sobre la coloración (es decir, sobre las propiedades de transmisión óptica) del

material vitrocerámico final es diferente de la del óxido de arsénico (y el óxido de antimonio). Un experto en la materia sabe, de hecho, que los óxidos de estaño y arsénico (o incluso los óxidos de antimonio), además de su "primera" función como agente clarificante, están implicados indirectamente en el proceso de colorear el material vitrocerámico final en la medida en que reducen el óxido de vanadio presente durante la ceramización (siendo las formas reducidas de dicho óxido de vanadio responsables de la coloración). Esto se explica perfectamente en las enseñanzas de la solicitud de patente EP 1 313 675.

Proporcionar placas vitrocerámicas, sin arsénico (o antimonio) en su composición, obtenidas con clarificación eficaz de la materia prima vitrificable (clarificación aplicada a una temperatura de clarificación convencional, generalmente entre 1.600 y 1.700°C) y con la misma curva de transmisión óptica que las placas de la técnica anterior con arsénico (y/o antimonio) en su composición (placas Kerablack®), fue, por tanto, el problema técnico abordado por los inventores.

Por supuesto, muchos documentos de la técnica anterior han descrito ya materiales vitrocerámicos del tipo aluminosilicato de litio, que contienen una solución sólida de cuarzo β como la fase cristalina predominante, coloreada con óxido de vanadio y que contiene óxido de estaño (aplicado como agente clarificante). Dichos documentos no proponen, sin embargo, los materiales vitrocerámicos de la presente divulgación, y que cumplan las especificaciones descritas anteriormente.

La solicitud de patente francesa 2 749 579 divulga un proceso de fabricación de cuerpos moldeados fabricados de materiales vitrocerámicos que se sinterizan con densificación así como los cuerpos moldeados correspondientes. Los materiales vitrocerámicos citados son del tipo aluminosilicato de litio y que tienen una solución sólida de cuarzo β o de β-espodumena como fase cristalina predominante. Su composición comprende de 0 al 2% en peso de SnO_2 y especies colorantes seleccionadas entre V_2O_5, Cr_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, CoO y NiO (siendo capaz cada uno de estos de estar presente en una cantidad entre 0 y 2% en peso).

La solicitud de patente japonesa número 11-100229 es un documento de la técnica anterior que recomienda el uso de SnO_2 (opcionalmente en combinación con cloro: Cl) como agente clarificante. Este documento menciona la presencia de 0,1 al 2% en peso de SnO_2 en la composición de materiales vitrocerámicos transmisores en el infrarrojo; describe de forma expresa contenidos de SnO_2 de 0,7 al 1% en peso (en ausencia de Cl) y de 0,9 al 1,9% en peso (en presencia de Cl). Dichos altos contenidos aumentan la preocupación sobre los problemas de desvitrificación. Este documento contiene pocas enseñanzas acerca de las curvas de transmisión óptica de los materiales vitrocerámicos descritos, no contiene ninguna enseñanza sobre el control de dichas curvas.

La solicitud de patente EP 1 313 675, ya mencionada anteriormente, describe también el uso de SnO_2 (utilizado en contenidos máximos del 0,3% en peso en los ejemplos) como un agente clarificante. Se recomienda llevar a cabo la clarificación a alta temperatura (1.975°C durante 1 hora) para obtener materiales vitrocerámicos de buena calidad. Se hace una advertencia en la composición por la posible presencia, además de la del V_2O_5, de otros agentes colorantes tales como compuestos de cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, selenio y cloro. Sin embargo, para optimizar la transmisión óptica en el infrarrojo, se indica en este documento que es muy deseable introducir agentes colorantes además de V_2O_5, tales como agentes colorantes que absorben en el infrarrojo.

Las solicitudes de patente WO 2007/03566, WO 2007/03567 y WO 2007/065910 recomiendan, como se ha indicado anteriormente, la presencia de auxiliares de clarificación. Los ejemplos muestran dichos auxiliares de clarificación asociados con un 0,2% en peso de SnO_2. Se menciona la posible presencia de los agentes colorantes convencionales (además de V_2O_5). En estos documentos no se encuentran enseñanzas sobre las curvas de transmisión óptica de los materiales vitrocerámicos descritos.

La solicitud de patente WO 2008/056080 describe una técnica original (flotación) para obtener placas vitrocerámicas. Esta menciona el oportuno uso de SnO_2 como agente clarificante, así como el de agentes colorantes (Fe_2O_3, Cr_2O_3, V_2O_5...). Este documento no contiene ninguna enseñanza sobre las curvas de transmisión óptica.

La solicitud de patente DE 10 2008 050 263 describe materiales vitrocerámicos, cuya composición se optimiza con referencia a la transmisión en la gama del visible (rojo, pero también azul, verde). La composición de dichos materiales vitrocerámicos contiene SnO_2 como agente clarificante (menos del 0,3% en los ejemplos), V_2O_5 como un agente colorante "principal" así como, opcionalmente, otros agentes colorantes (compuestos de cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, selenio, tierras raras y molibdeno...). Se indica también en este documento que la presencia de estos otros agentes colorantes es perjudicial para la transmisión óptica en el infrarrojo.

La solicitud de patente FR 2 946 042 describe placas que tienen una transmisión óptica del 0,2 al 4% durante al menos una longitud de onda comprendida entre 400 y 500 nm (azul). Las placas descritas contienen menos de 0,3% en peso de SnO_2 y V_2O_5 como agente colorante "principal", así como, opcionalmente, otros agentes colorantes tales como Fe_2O_3, NiO, CuO y MnO. Contienen, de forma ventajosa, menos de 25 ppm de óxido de cromo.

La solicitud de patente WO 2010/137000 describe también placas vitrocerámicas que transmiten luz azul. Estas placas, que pueden contener As_2O_3 o SnO_2 como agente clarificante, contienen una combinación específica de

óxido de vanadio (V_2O_5) y óxido de cobalto (CoO). Pueden contener también otros agentes colorantes (NiO, solo en una pequeña cantidad) pero, de forma ventajosa contienen solo V_2O_5 y CoO.

La solicitud de patente WO 2011/089220 divulga una optimización de la composición base del material vitrocerámico con referencia a su estabilidad mecánica y especialmente a sus propiedades de envejecimiento. No contiene ninguna enseñanza sobre las propiedades de transmisión óptica y su control.

La solicitud de patente WO 2012/016724 enseña el beneficio de controlar la demanda química de oxígeno (DQO) de un vidrio de aluminosilicato de litio con el propósito de optimizar su clarificación.

En dicho contexto, los inventores han elaborado, por tanto, materiales vitrocerámicos, exentos de arsénico (y de antimonio), que tienen una curva de transmisión óptica optimizada con referencia a su uso, más particularmente como encimeras de cocina. Son capaces de proponer, por tanto, sustitutos para las placas Kerablack® existentes. Su divulgación se basa en una asociación original, en la composición de materiales vitrocerámicos, de SnO_2 (que proporciona la función de agente clarificante y a continuación la función de agente reductor, participando dicho agente reductor en la coloración final del producto) y de las especies colorantes (V_2O_5 + Fe_2O_3 + Cr_2O_3). Esto se explica a continuación.

De acuerdo con una primera realización, la presente divulgación se refiere a materiales vitrocerámicos del tipo de aluminosilicato de litio (LAS). Contienen Li_2O, Al_2O_3 y SiO_2 como constituyentes esenciales de la solución sólida de cuarzo β. Contienen una solución sólida de cuarzo β como la fase cristalina predominante donde dicha solución sólida de cuarzo β representa más del 80% en peso de la fase cristalina total (de la fracción cristalizada), y tiene la misma, o sustancialmente la misma curva de transmisión óptica que el material vitrocerámico de las placas Kerablack®. Además, tienen las siguientes características de transmisión óptica, para un grosor de 4 mm de 0,8% ≤ T_v ≤ 2%, de forma ventajosa 1% ≤ T_v ≤ 1,7%, T_{625} > 3,5%, de forma ventajosa T_{625} > 4%, 50% ≤ T_{950} ≤ 70%, y 65% ≤ T_{1600} ≤ 75%.

Estos son materiales vitrocerámicos de color oscuro, más particularmente adecuado para uso como encimeras.

En un modo característico, la composición de estos materiales vitrocerámicos, expresada como porcentajes en peso de óxidos, contiene:

SnO_2	0,3 - 0,6, de forma ventajosa >0,3 - 0,6
V_2O_5	0,025 - 0,06, de forma ventajosa 0,025-0,045
Cr_2O_3	0,01 - 0,04
Fe_2O_3	0,05 - 0,15
As_2O_3+Sb_2O_3	< 0,1, de forma ventajosa< 0,05.

Dicha composición contiene por tanto SnO_2 como agente clarificante. La clarificación es tanto más fácil de aplicar y con mucho más rendimiento debido a que la cantidad de SnO_2 presente es significativa. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que debe minimizarse o incluso evitarse cualquier desvitrificación y debe controlarse la influencia de dicho SnO_2 sobre la transmisión óptica (es decir, sobre la coloración). De hecho, SnO_2 puede reducir el vanadio y el hierro presentes durante la ceramización, aunque debido al alto coste de la materia prima del SnO_2, su uso se minimiza de forma ventajosa. Puede utilizarse un contenido de SnO_2 del 0,3 al 0,6% en peso. Dicho contenido es ventajosamente mayor del 0,3% en peso (mayor del contenido de SnO_2 de muchos materiales vitrocerámicos de la técnica anterior). Preferentemente, Los materiales vitrocerámicos divulgados contienen más del 0,36% y hasta un 0,5% en peso de SnO_2. Más preferentemente, contienen del 0,35 al 0,45% en peso de SnO_2. Se puede utilizar un contenido del 0,4% en peso o próximo al 0,4% en peso (0,40 ± 0,03).

Los materiales vitrocerámicos divulgados no contienen ningún As_2O_3, ni ningún Sb_2O_3 o contienen solo trazas de al menos uno de estos compuestos tóxicos, estando el SnO_2 presente en sustitución, y en lugar de estos agentes clarificantes convencionales. Si están presentes, las trazas de al menos uno de estos compuestos, lo están como producto contaminante, por ejemplo, debido a la presencia de materiales reciclados (materiales cerámicos antiguo, clarificados con estos compuestos) en la carga vitrificable de las materias primas. En cualquier caso, es probable que estén presentes únicamente trazas de estos compuestos tóxicos: As_2O_3 + Sb_2O_3 < 1000 ppm, preferentemente < 500 ppm. De manera sorprendente, las propiedades ópticas interesantes siguen presentes en el caso de la presencia de 500 ppm ≤ As_2O_3 + Sb_2O_3< 1000 ppm.

V_2O_5 es por tanto el agente colorante principal de los materiales vitrocerámicos. De hecho, V_2O_5, en presencia de SnO_2, oscurece significativamente el vidrio durante su ceramización (véase anteriormente). V_2O_5 es responsable de la absorción, principalmente por debajo de 700 nm y es posible en su presencia retener una transmisión suficientemente alta a 950 nm y en el infrarrojo. Una cantidad de V_2O_5 entre 0,025 y 0,06 % (entre 250 y 600 ppm) (por ejemplo, entre 0,025 y 0,045%, o entre 250 y 450 ppm) ha demostrado ser adecuada. De manera sorprendente, las propiedades ópticas interesantes siguen presentes en el caso de la presencia de 0,045% < V_2O_5< 0,06%.

En una realización particular, una composición de los materiales vitrocerámicos divulgados, expresada como porcentajes en peso de óxidos, contiene:

SnO_2	0,3 - 0,6, de forma ventajosa >0,3 - 0,6
V_2O_5	0,025 - 0,045
Cr_2O_3	0,01 - 0,04
Fe_2O_3	0,05 - 0,15
As_2O_3+Sb_2O_3	< 0,1, de forma ventajosa< 0,05.

En otra realización particular, una composición de los materiales vitrocerámicos divulgados, expresada como porcentajes en peso de óxidos, contiene:

SnO_2:	0,3-0,6, por ejemplo >0,3-0,6;
V_2O_5	0,025-0,045;
Cr_2O_3	0,01-0,04;
Fe_2O_3	0,05-0,15; y
As_2O_3+Sb_2O_3	< 0,05.

En presencia de SnO_2 y de V_2O_5, ha demostrado que es delicado obtener los materiales vitrocerámicos buscados, la transmisión óptica integrada requerida (T_v) y la transmisión óptica requerida a 625 nm (T_{625}). De hecho, en la medida que la absorción debida al vanadio es relativamente alta a esta longitud de onda (625 nm), cuando se alcanza un valor aceptable para la transmisión óptica integrada, el valor de la transmisión óptica a 625 nm es demasiado bajo y viceversa. Por tanto, no resulta evidente proponer materiales vitrocerámicos clarificados con SnO_2 con la curva de transmisión buscada. De hecho, es crédito de los inventores el haber encontrado el agente colorante adecuado, que se va a asociar en una cantidad adecuada (adecuada también con referencia a los otros criterios requeridos de T_{950} y T_{1600}) con V_2O_5 a fin de obtener los valores deseados de T_v y de T_{625} junto con la clarificación adecuada. Este agente colorante es óxido de cromo (Cr_2O_3). Es adecuado para proporcionar la función de agente de oscurecimiento en la longitud de onda pequeña de la gama del visible (400 - 600 nm) reteniendo a la vez una alta transmisión en las longitudes de onda entre 600 y 800 nm. El resultado deseado se alcanza por tanto con la presencia de Cr_2O_3 a un contenido de 0,01 a 0,04% en peso, en la composición de los materiales vitrocerámicos. Debido a esta presencia en su composición, los materiales vitrocerámicos muestran únicamente baja transmisión en la gama de azules. Para un grosor de 4 mm, el material vitrocerámico tiene generalmente una transmisión óptica a 450 nm menor de 0,1 % (T_{450} < 0,1 %).

El óxido de hierro conduce a la absorción principalmente en el infrarrojo y el contenido debe ser de al menos 500 ppm, de forma ventajosa al menos 700 ppm a fin de obtener la transmisión requerida. Si su contenido excede de 1500 ppm, la absorción en el infrarrojo es demasiado alta en el material vitrocerámico, pero también en el vidrio inicial, que hace más difícil que se funda y clarifique. Ventajosamente, el contenido de óxido de hierro está comprendido entre 700 y 1.200 ppm.

En la gama del visible, el hierro está también implicado en el proceso de coloración. Se indica aquí que su efecto en las composiciones relacionadas puede compensarse por el del vanadio presente. Por lo tanto, se observó que para un contenido de Fe_2O_3 mayor de 0,09%, la transmisión en la gama del visible está ligeramente aumentada (probablemente en dicho mencionado contenido de Fe_2O_3, SnO_2 reduce preferentemente Fe_2O_3 y, como consecuencia, la cantidad de vanadio reducido es menor). Dicha iluminación del material vitrocerámico puede compensarse entonces con un mayor contenido de V_2O_5 (que permanece, sin embargo en el intervalo indicado anteriormente).

Dentro del alcance de las realizaciones divulgadas, no se excluye que la composición de los materiales vitrocerámicos contenga una cantidad más o menos significativa, además de V_2O_5, Fe_2O_3 y Cr_2O_3, de al menos un agente colorante diferente tal como CoO, MnO_2, NiO, CeO_2. Sin embargo, no se discute que la presencia de dicho al menos un agente colorante diferente tenga una influencia significativa sobre la curva de transmisión óptica buscada. Se debe prestar especial atención a las posibles interacciones, capaces, incluso con bajos niveles de agentes colorantes, de modificar significativamente dicha curva de transmisión óptica. Por lo tanto, el CoO puede estar *a priori* solo presente en una cantidad muy pequeña en la medida en que este elemento absorbe fuertemente en el infrarrojo y de una manera no despreciable a 625 nm. De acuerdo con una alternativa preferida, la composición de los materiales vitrocerámicos no contiene nada de CoO, en cualquier caso, contiene menos de 200 ppm del último, ventajosamente menos de 100 ppm.

De acuerdo con otra alternativa preferida, la composición de materiales vitrocerámicos no contiene ningún auxiliar de clarificación tal como F y Br. No contiene ningún F y Br excepto por las trazas inevitables. Esto es particularmente ventajoso considerando el precio y/o la toxicidad de estos compuestos. En las composiciones divulgadas, la presencia de auxiliar(es) clarificante(s) es *a priori* innecesaria en la medida que SnO_2, está presente en las cantidades indicadas (≥ 0,3 % en peso, ventajosamente > 0,3% en peso) es muy eficaz como agente clarificante.

La composición base de los materiales vitrocerámicos se especifica aquí a continuación. Además de SnO_2, V_2O_5, Cr_2O_3 y Fe_2O_3 en los porcentajes en peso especificados anteriormente (con As_2O_3 + Sb_2O_3 < 1000 ppm, ventajosamente < 500 ppm), dicha composición contiene, en los porcentajes en peso indicados a continuación:

SiO_2	60 - 72
Al_2O_3	18 - 23
Li_2O	2,5 - 4,5
MgO	0 - 3
ZnO	1 - 3
TiO_2	1,5 - 4
ZrO_2	0 - 2,5
BaO	0 - 5
SrO	0 - 5
con BaO + SrO	0 - 5
CaO	0 - 2
Na_2O	0 - 1,5
K_2O	0 - 1,5
P_2O_5	0 - 5
B_2O_3	0 - 2.

De acuerdo con una alternativa preferida, los materiales vitrocerámicos tienen una composición que consiste en al menos 98% en peso, de forma ventajosa al menos 99% en peso, o incluso 100% en peso de SnO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Fe_2O_3 (con As_2O_3 + Sb_2O_3 < 1000 ppm, de forma ventajosa < 500 ppm) y de los óxidos relacionados a continuación (en las cantidades especificadas anteriormente).

Tienen la misma curva de transmisión óptica que el material vitrocerámico de los productos Kerablack® que están exentos de cualquier agente clarificante tóxico (estando SnO_2 implicado en vez de y en lugar del óxido de arsénico). Se ha observado que SnO_2 es un agente clarificante menos eficaz que el óxido de arsénico pero está implicado en niveles relativamente consecuentes (entre 0,3 y 0,6% en peso) en la composición de los materiales vitrocerámicos divulgados. Además, es muy posible utilizar para los materiales vitrocerámicos un vidrio de base menos viscosa (o que tiene una viscosidad más baja a temperatura alta) que la de los productos Kerablack®, a fin de facilitar la fusión, y por tanto, la clarificación. La combinación de agentes colorantes V_2O_5 + Cr_2O_3 + Fe_2O_3 es muy compatible con dicho vidrio base.

Dicha combinación de agentes colorantes V_2O_5 + Cr_2O_3 + Fe_2O_3 es capaz de contener altos contenidos de Cr_2O_3 y Fe_2O_3. Por lo tanto, Son adecuadas las materias primas de bajo coste en la medida en la que el hierro y el cromo son impurezas ordinarias de dichas materias primas naturales de bajo coste. Esto es particularmente ventajoso.

Además, si se sabe que los materiales vitrocerámicos de cuarzo β coloreados con óxido de vanadio tienden a oscurecer durante los tratamientos térmicos posteriores a su tratamiento de ceramización. El material puede experimentar dichos tratamientos térmicos durante su uso, por ejemplo, como un material que compone las encimeras. Los materiales vitrocerámicos divulgados presentan oscurecimiento durante estos tratamientos térmicos que no es más significativo que el de los materiales vitrocerámicos Kerablack®.

Los materiales vitrocerámicos de acuerdo con las realizaciones divulgadas son por tanto sustitutos particularmente interesantes de dichos materiales vitrocerámicos Kerablack®.

De acuerdo con una segunda realización, la divulgación se refiere a artículos que consisten al menos parcialmente en un material vitrocerámico como se ha descrito anteriormente. Dichos artículos consisten, de forma ventajosa, en una totalidad de materiales vitrocerámicos, como se divulgan en el presente documento. Dichos artículos consisten, de forma ventajosa en una placa de cocción, un utensilio de cocina o una parte de un horno microondas. Consisten de forma muy ventajosa en una placa de cocción o un utensilio de cocina.

De acuerdo con una tercera realización, la presente divulgación se refiere a vidrios de aluminiosilicato de litio, precursores de los materiales vitrocerámicos divulgados, como se ha descrito anteriormente. Dichos vidrios tienen la composición en peso de los materiales vitrocerámicos, como se explica anteriormente. De forma expresa, puede indicarse que dichos vidrios precursores tienen, de forma ventajosa, una transmisión óptica, para cualquier longitud de onda comprendida entre 1.000 y 2.500 nm, de más del 60% para un grosor de 3 mm. De esta forma se facilita su fusión y clarificación.

De acuerdo con realizaciones adicionales, la presente divulgación se refiere también a un método para elaborar un material vitrocerámico como se ha descrito anteriormente, y a un método para elaborar un artículo que consiste, al menos parcialmente en un material vitrocerámico como se ha descrito anteriormente.

Convencionalmente, dicho método para elaborar un material vitrocerámico comprende el tratamiento térmico de una carga vitrificable de materias primas, en condiciones que aseguran satisfactoriamente la fusión, la clarificación y, a

continuación, la ceramización.

En un modo característico, dicha carga tiene una composición con la que es posible obtener un material vitrocerámico como se ha descrito anteriormente. En un modo característico, dicha carga es un precursor de un vidrio o de un material vitrocerámico, que tiene, de forma ventajosa, la composición base especificada anteriormente, y que contiene, en cualquier caso, las cantidades de SnO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Fe_2O_3 y, opcionalmente, As_2O_3 + Sb_2O_3, que se han indicado anteriormente.

Convencionalmente, dicho método para elaborar un artículo comprende fundir, de forma satisfactoria, una carga vitrificable de materias primas, conteniendo dicha carga SnO_2 como agente clarificante; seguido por la clarificación del vidrio fundido obtenido; el enfriamiento del vidrio fundido clarificado obtenido y, de forma simultánea, su conformación en la forma deseada para el artículos deseado; y la ceramización de dicho vidrio conformado.

En un modo característico, dicha carga tiene una composición con la que es posible obtener un material vitrocerámico como se ha descrito anteriormente. En un modo característico, dicha carga es el precursor de un vidrio y de un material vitrocerámico, que tiene ventajosamente la composición base especificada anteriormente, y que contiene en cualquier caso, las cantidades de SnO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Fe_2O_3 y opcionalmente de As_2O_3 + Sb_2O_3, que se han indicado anteriormente.

Cuando se lleva a cabo uno cualquiera de los métodos anteriores, la carga tiene, de forma ventajosa, una transmisión óptica para cualquier longitud de onda comprendida entre 1.000 y 2.500 nm, de más del 60%, para un grosor de 3 mm. Como se ha indicado anteriormente, se facilitan, por tanto, las operaciones de fusión y clarificación.

Ahora se sugiere ilustrar diversas realizaciones mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

A fin de producir lotes de 1 kg de vidrio precursor, las materias primas se han mezclado cuidadosamente en las proporciones (proporciones expresadas como porcentajes en peso de óxidos) indicadas en la primera parte de la siguiente Tabla 1 (Tablas 1-a, 1-b y 1-c).

Las mezclas se introducen en crisoles de platino y se funden a 1.650°C.

Tras la fusión, los vidrios se laminan hasta un grosor de 5 mm y se recuecen a 650°C durante 1 h.

Las muestras de vidrio (en la forma de placas de aproximadamente 10 cm x 10 cm) se someten a continuación al siguiente tratamiento de cristalización: calentamiento rápido hasta 650°C, calentamiento desde 650°C a 820°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, calentamiento desde 820°C a la temperatura de cristalización máxima, $T_{máx.}$, a una velocidad de calentamiento de 15°C/min, manteniendo dicha temperatura $T_{máx.}$ durante un periodo t y a continuación enfriando a la temperatura de enfriamiento del horno.

Se indican los valores de $T_{máx.}$ y t en la segunda parte de la Tabla 1.

Las propiedades ópticas de las placas vitrocerámicas obtenidas se midieron en muestras pulimentadas con un grosor de 4 mm. Se usó el iluminante D65 (observador a 2°). Los resultados se proporcionan en la tercera parte de la Tabla 1 a continuación: T_v es la transmisión integrada en la gama del visible a T_{450}, T_{625}, T_{950} y T_{1600} son las transmisiones medidas a 450, 625, 950 y 1.600 nm respectivamente.

Para el Ejemplo 4, Se midió la transmisión del vidrio precursor bajo 3 mm, y el valor de la transmisión medio entre 1.000 y 2.500 nm es el indicado (Tabla 1b).

Los Ejemplos A, B, C, D, E y F no pertenecen a la invención. El Ejemplo A corresponde al material vitrocerámico Kerablack® que contiene arsénico. Las composiciones de los Ejemplos B a F no contienen contenidos adecuados (en el sentido de los materiales divulgados) de V_2O_5 y/o Cr_2O_3 y/o SnO_2 para obtener la transmisión deseada.

Tabla 1-a

Ejemplo	A	B	C	D	E
Composición					
SiO_2		66,935	64,957	65,348	65,451
Al_2O_3		19,45	20,8	20,6	20,3
Li_2O		3,55	3,8	3,8	3,8
MgO		1,1	0,38	0,37	0,37
ZnO		1,45	1,5	1,5	1,5
TiO_2		2,8	2,95	2,95	3
ZrO_2		1,45	1,35	1,3	1,3

Ejemplo	A	B	C	D	E
Composición					
BaO		2,4	2,45	2,45	2,5
CaO		0,04	0,45	0,44	0,46
Na_2O		0,21	0,60	0,58	0,58
K2O		0,13	0,21	0,21	0,24
As_2O_3	0,5				
SnO_2		0,40	0,43	0,28	0,37
V_2O_5		0,0225	0,0131	0,0621	0,0219
Fe_2O_3		0,0875	0,0886	0,0871	0,0826
Cr_2O_3			0,0134	0,0150	0,0045
CoO		0,0150	0,0079	0,0078	
MnO_2					0,0200
Tratamiento de ceramización					
$T_{máx.}$		920°C	970°C	920°C	920°C
t		8 min	7 min	8 min	10 min
Propiedades ópticas bajo 4 mm					
T_v (%)	1,63	2,78	5,54	0,89	0,89
T_{450} (%)	0	0,46	0,25	0,02	0,07
T_{625} (%)	6,44	8,59	13,44	3,21	2,85
T_{950} (%)	55,14	67,84	71,51	64,53	60,18
T_{1600} (%)	70,93	69,49	71,75	71,76	72,30

Tabla 1-b

Ejemplo	F	1	2	3	4
Composición					
SiO_2	64,669	65,222	65,308	65,023	65,201
Al_2O_3	20,7	20,6	20,50	20,8	20,7
Li_2O	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
MgO	0,37	0,37	0,37	0,38	0,37
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TiO_2	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
ZrO_2	1,45	1,35	1,4	1,30	1,3
BaO	2,45	2,45	2,4	2,45	2,45
CaO	0,46	0,44	0,44	0,45	0,44
Na_2O	0,60	0,58	0,58	0,60	0,58
K_2O	0,23	0,21	0,21	0,22	0,22
As_2O_3			0,03		
SnO_2	0,68	0,38	0,37	0,39	0,34
V_2O_5	0,0395	0,0376	0,0347	0,0275	0,0403
Fe_2O_3	0,0868	0,0882	0,0859	0,0884	0,0875
Cr_2O_3		0,0143	0,0135	0,0136	0,0134
CoO	0,0147	0,0079	0,0079	0,0080	0,0078
MnO_2					
Tratamiento de ceramización					
$T_{máx.}$	920°C	920°C	920°C	970°C	920°C
t	8 min	8 min	8 min	7 min	8 min
Propiedades ópticas bajo 4 mm					
T_v(%)	0,42	1,26	1,86	1,37	1,29
T_{450} (%)	0,03	0,04	0,07	0,03	0,04
T_{625} (%)	1,70	4,27	5,83	4,34	4,34
T_{950} (%)	64,31	66,7	68,25	67,66	66,74
T_{1600} (%)	69,01	71,6	72,07	71,52	71,87
Vidrio precursor					
T (%) mínima entre 1.000 y 2.500 nm					75,90

Tabla 1-c

Ejemplo	5	6	7
Composición			
SiO_2	65,150	65,171	65,049
Al_2O_3	20,8	20,7	20,80
Li_2O	3,8	3,8	3,8
MgO	0,35	0,35	0,35

Ejemplo	5	6	7
Composición			
ZnO	1,5	1,5	1,5
TiO_2	2,95	2,95	3
ZrO_2	1,25	1,3	1,25
BaO	2,45	2,45	2,45
CaO	0,46	0,44	0,45
Na_2O	0,57	0,57	0,57
K_2O	0,22	0,22	0,22
As_2O_3			
SnO_2	0,36	0,38	0,38
V_2O_5	0,0388	0,0373	0,0407
Fe_2O_3	0,0876	0,1177	0,1245
Cr_2O_3	0,0136	0,0140	0,0158
CoO			
MnO_2			
Tratamiento de ceramización			
$T_{máx.}$	920°C	920°C	920°C
t	8 min	8 min	8 min
Propiedades ópticas bajo 4 mm			
T_v(%)	1,69	1,72	1,24
T_{450} (%)	0,06	0,06	0,03
T_{625} (%)	5,34	5,37	4,09
T_{950} (%)	67,39	63,95	62,35
T_{1600} (%)	74,06	69,45	68,76

Para el Ejemplo 1, La Tabla 2 siguiente recoge algunas propiedades medidas en el material vitrocerámico, incluidos el coeficiente de expansión térmica (CTE), el porcentaje (en peso, basado en la fracción cristalizada total) y el tamaño promedio de los cristales de la solución sólida de cuarzo beta (% de cuarzo beta y tamaño de los cristales). Se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos x con un difractómetro funcionando con radiación monocromática procedente de un cátodo de Cu y que tiene un detector lineal multicanal rápido (Real Time Multichannel Scaler RTMS).

Tabla 2

Ejemplo	1
Composición	
SiO_2	65,222
Al_2O_3	20,6
Li_2O	3,8
MgO	0,37
ZnO	1,5
TiO_2	2,95
ZrO_2	1,35
BaO	2,45
CaO	0,44
Na_2O	0,58
K_2O	0,21
SnO_2	0,38
V_2O_5	0,0376
Fe_2O_3	0,0882
Cr_2O_3	0,0143
CoO	0,0079
Tratamiento de cristalización	
Tmáx.	920°C
t	8 min
Propiedades del material vitrocerámico	
$CTE_{25\text{-}700°c}(10^{-7}\ K^{-1})$	1,8
XRD:	
% de cuarzo beta	96
Tamaño de los cristales	29 nm

Las realizaciones se ilustran también mediante los siguientes ejemplos, que se han llevado a cabo con la fusión de una mezcla vitrificable en un horno industrial. En cada caso, el vidrio se conformó mediante laminado hasta un

grosor de 4 mm, se recoció y a continuación se cortó. A continuación se sometió una muestra de vidrio al tratamiento de ceramización descrito anteriormente. Se midieron las propiedades ópticas como se ha descrito anteriormente.

En el caso del Ejemplo 8, una muestra del material vitrocerámico obtenido se sometió a un tratamiento de envejecimiento durante 100h a 725°C. La transmisión integrada, T_v, se midió antes y después de este tratamiento de envejecimiento en una muestra pulimentada con un grosor de 3 mm. Se indican los mismos datos para los materiales Kerablack®. Se observa que el material vitrocerámico como el divulgado en el presente documento no pierde más en la transmisión que el Kerablack®.

Tabla 3

Ejemplo	8	9	10	Kerablack®
Composición				
SiO_2	65,163	65,111	65,292	
Al_2O_3	20,7	20,8	20,6	
Li_2O	3,75	3,75	3,75	
MgO	0,33	0,32	0,37	
ZnO	1,5	1,5	1,5	
TiO_2	2,9	2,9	2,9	
ZrO_2	1,3	1,3	1,3	
BaO	2,5	2,5	2,5	
CaO	0,48	0,45	0,44	
Na_2O	0,6	0,6	0,6	
K_2O	0,23	0,22	0,21	
SnO_2	0,41	0,4	0,32	
V_2O_5	0,0338	0,0341	0,0360	
Fe_2O_3	0,0928	0,091	0,115	
Cr_2O_3	0,0168	0,0201	0,022	
CoO	0,0036	0,0038	0,0010	
As_2O_3			0,044	
Tratamiento de ceramización				
Tmáx.	920°C	920°C	920°C	
T	8 min	8 min	8 min	
Propiedades ópticas bajo 4 mm				
T_v (%)	1,36	1,45	1,14	
T_{450} (%)	0,03	0,03	0,01	
T_{625} (%)	4,41	4,66	3,75	
T_{950} (%)	67,35	67,6	64,38	
T_{1600} (%)	71,77	72,07	69,99	
Propiedades ópticas bajo 3 mm				
T_v (%)	3,39			2,76
T_v (%) después de 100 h 725°C	1,42			0,72

Se llevó a cabo un ensayo de clarificación con vidrios precursores (de los Ejemplos 11 y el ejemplo comparativo G).

Ambos vidrios, la composición de los cuales se indica en la Tabla 4 a continuación, se fusionaron. Las composiciones difieren en su contenido de SnO_2, de otra forma, se utilizaron las mismas materias primas para fabricar ambos vidrios.

Después de mezclar, las materias primas necesarias para obtener 1 kg de vidrio se introdujeron para fusión (y la clarificación) en crisoles de platino. Los crisoles cargados se introdujeron en un horno eléctrico precalentado a 1400°C. En el mismo, se sometieron al ciclo de fusión, a continuación: aumento de la temperatura desde 1.400°C a 1.600°C en 2h, aumento de la temperatura desde 1.600°C a 1.630°C en 1 hora, y manteniendo 1.630°C durante 1 hora.

Los crisoles se sacaron del horno y el vidrio fundido se vertió en una placa de acero calentada. A continuación se laminó hasta un grosor de 5 mm y se recoció durante 1 h a 650°C.

Debido al corto tiempo de mantenimiento a 1.630°C, la clarificación es incompleta. El número de burbujas en las placas se contó automáticamente mediante una cámara acoplada con un analizador de imágenes.

A continuación se proporcionan los resultados en la Tabla 4, expresados en números de burbujas por cm^3. Muestran que el vidrio que contiene un contenido de SnO_2 de 0,39% (Ejemplo 11) se clarifica mejor durante este ensayo que uno que contiene solo 0,29% de SnO_2 (Ejemplo G)

Tabla 4

Ejemplo	11	G
Composición		
SiO_2	64,978	65,068
Al_2O_3	20,6	20,6
Li_2O	3,8	3,8
MgO	0,4	0,4
ZnO	1,55	1,55
TiO_2	2,95	2,95
ZrO_2	1,35	1,35
BaO	2,5	2,5
CaO	0,45	0,45
Na_2O	0,6	0,6
K_2O	0,22	0,22
SnO_2	0,38	0,29
V_2O_5	0,04	0,04
Fe_2O_3	0,087	0,087
Cr_2O_3	0,015	0,015
CoO	0,008	0,008
Número de burbujas por cm^3	9	20

REIVINDICACIONES

1. Un material vitrocerámico del tipo del aluminosilicato de litio, que contiene una solución sólida de cuarzo beta como la fase cristalina predominante y que tiene un grosor de 4 mm:

una transmisión óptica integrada, T_v, en la gama del visible, entre 0,8 y 2%,
una transmisión óptica a 625 nm de más del 3,5%,
una transmisión óptica a 950 nm entre 50 y 70%,
y una transmisión óptica a 1.600 nm entre 65 y 75%,

en el que su composición, expresada como porcentajes en peso de óxidos, contiene:

SiO_2	60 - 72
Al_2O_3	18 - 23
Li_2O	2,5 - 4,5
MgO	0 - 3
ZnO	1 - 3
TiO_2	1,5 - 4
ZrO_2	0 - 2,5
BaO	0 - 5
SrO	0 - 5
con BaO + SrO	0 - 5
CaO	0 - 2
Na_2O	0 - 1,5
K_2O	0 - 1,5
P_2O_5	0 - 5
B_2O_3	0 - 2
SnO_2	0,3 - 0,6
V_2O_5	0,025 - 0,060
Cr_2O_3	0,01 - 0,04
Fe_2O_3	0,05 - 0,15 y
As_2O_3+Sb_2O_3	< 0,1.

2. El material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1, cuya composición contiene:

SnO_2	0,3 - 0,6,
V_2O_5	0,025 - 0,045
Cr_2O_3	0,01 - 0,04
Fe_2O_3	0,05 - 0,15
As_2O_3+Sb_2O_3	< 0,05.

3. el material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, cuya composición contiene $0,3<SnO_2\leq 0,6$.

4. El material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuya composición contiene $0,36<SnO_2\leq 0,5$.

5. El material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuya composición contiene $0,07 \leq Fe_2O_3 \leq 0,12$.

6. El material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuya composición contiene menos de 200 ppm de CoO.

7. El material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, cuya composición está exenta de F y de Br, excepto por las trazas inevitables.

8. El material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuya composición consiste en al menos un 98% en peso de los óxidos identificados.

9. El material vitrocerámico de acuerdo con la reivindicación 8, cuya composición contiene menos de 500 ppm de As_2O_3+Sb_2O_3.

10. Un artículo que consiste al menos parcialmente en un material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Un precursor de vidrio de aluminosilicato de litio, correspondiendo la composición de dicho vidrio a la del material vitrocerámico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Un método para elaborar un artículo de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende sucesivamente:

fundir una carga de materias primas vitrificables, conteniendo dicha carga SnO_2 como agente clarificante; seguido por la clarificación del vidrio fundido obtenido;
enfriar el vidrio fundido clarificado obtenido y conformar simultáneamente este hasta la forma deseada para el artículo dirigido; y
ceramizar dicho vidrio conformado, en el que
dicha carga tiene una composición con la que se puede obtener una materia vitrocerámica de acuerdo con una reivindicación cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.