(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 673 629**

(51) Int. CI.:

C03C 3/083 (2006.01)
C03C 10/00 (2006.01)
C03C 4/02 (2006.01)
C03C 4/10 (2006.01)
H05B 1/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2008 PCT/EP2008/052369**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.09.2008 WO08104563**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2008 E 08717176 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2114836**

(54) Título: **Vitrocerámica que contiene bismuto, artículos de vitrocerámica y proceso de fabricación de los mismos**

(30) Prioridad:

28.02.2007 US 712147

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

AITKEN, BRUCE GARDINER y
WONDRACZEK, LOTHAR

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

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

Vitrocerámica que contiene bismuto, artículos de vitrocerámica y proceso de fabricación de los mismos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a materiales vitrocerámicos que contienen bismuto, artículos de vitrocerámica y al proceso de fabricación de dichos artículos de vitrocerámica. Se refiere a materiales vitrocerámicos que tienen una solución sólida de β-cuarzo o β-espodumena como fase cristalina predominante, a artículos que comprenden el material vitrocerámico y a procesos de fabricación de dichos artículos. La presente invención es útil, por ejemplo, en la fabricación de placas de cocina de vitrocerámica, ventanas para hornos y hornos, y similares.

Antecedentes de la invención

Desde su primer descubrimiento hace varias décadas, los materiales vitrocerámicos han encontrado un uso extenso debido a muchas propiedades únicas y deseables. Por ejemplo, se han usado materiales vitrocerámicos que comprenden β-cuarzo o β-espodumena como la fase cristalina predominante en ventanas de estufas, placas de cocina, utensilios de cocina, dispositivos y receptáculos para servir alimentos, y similares, durante muchos años.

Típicamente, la preparación de un artículo de vitrocerámica comprende tres etapas: (i) fundir el vidrio precursor para el material vitrocerámico, que típicamente contiene un agente de nucleación, y dar forma al vidrio en la forma del artículo; (ii) tratar el artículo de vidrio a una temperatura a la que se permite la formación de núcleos cristalinos en el vidrio; y (iii) tratar el artículo de vidrio a una temperatura a la que se permite que los cristalitos de las fases deseadas crezcan en la medida deseada. Las etapas (ii) y (iii) normalmente se denominan colectivamente proceso de ceramización. El color del artículo de vitrocerámica puede permanecer igual que el del vidrio precursor, o se altera ligeramente o se modifica drásticamente, después del proceso de ceramización.

Los materiales vitrocerámicos de color oscuro (por ejemplo, de color marrón oscuro o casi negro) que tienen una transmisión baja en el rango visible y transmisión alta en el infrarrojo son populares para las placas de cocina. Tales placas de cocina comercialmente disponibles hasta la fecha comprenden típicamente V_2O_5 como agente colorante para impartir el tinte oscuro a la placa de vitrocerámica. Sin desear quedar ligados a teoría concreta alguna, se cree que las especies de vanadio en el vidrio experimentan reacciones químicas que confieren color con otras especies presentes en el vidrio cuando se ceramiza el vidrio precursor, dando como resultado especies químicas que se absorben en la luz visible y se transmiten en el infrarrojo.

Se ha encontrado que el vanadio es un peligro potencial para la salud cuando el cuerpo de un mamífero está expuesto a altas dosis. Actualmente, se usa V_2O_5 a un nivel muy bajo en los productos de placas de cocina de vitrocerámica oscura. No hay evidencia que demuestre que un nivel de V_2O_5 tan bajo como se usa actualmente en estos productos, cuando los productos se usan según lo previsto, pueda causar efectos perjudiciales para la salud del cuerpo humano. Sin embargo, estar libre de V_2O_5 o presentar V_2O_5 en un nivel aún más bajo sería una característica beneficiosa para tales productos.

Muchos de los productos de placas de cocina actuales y otros productos de vitrocerámica disponibles en el mercado hoy en día también comprenden pequeñas cantidades de As_2O_5 y / o Sb_2O_5 como agente de esmerilación cuando se hace el vidrio. Estos dos son agentes tóxicos ampliamente conocidos. Debido a sus efectos perjudiciales sobre el cuerpo humano y el medio ambiente en algunos contextos, es altamente deseable que no estén presentes en esos productos o que se usen a un nivel mucho más bajo si es posible.

Por lo tanto, existe la necesidad de materiales vitrocerámicos que comprendan menos o ningún agente tóxico, yales como As_2O_5, Sb_2O_5 y vanadio que en materiales vitrocerámicos convencionales. Ciertas realizaciones de la presente invención satisfacen esta necesidad.

La solicitud de patente JP 2003/183047 desvela principalmente vidrios de color rojo o marrón rojizo, cuya composición comprende óxido de bismuto (Bi_2O_3) como especie colorante y sin cantidad efectiva de ningún agente reductor. En segundo lugar, desvela vidrios cristalizados "correspondientes" rojos.

Sumario de la invención

La presente invención es como se define en las reivindicaciones adjuntas.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material vitrocerámico que comprende bismuto como especie colorante en el rango visible. Tiene una composición, expresada en términos de porcentaje en peso de la composición total en base a óxidos, que consiste esencialmente en: SiO_2: 55-75 %, en determinadas realizaciones 60-70 %, en otras determinadas realizaciones 62-69 %; Al_2O_3:17-22 %, en determinadas realizaciones 18-21 %; Li_2O: 2-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; MgO: 0-3 %; CaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; SrO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; BaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; ZnO: 0-4%, en

determinadas realizaciones 0-3%; TiO_2: 0-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; ZrO_2: 0-5 %; TiO_2+ZrO_2: 2,5-6 %; SnO_2: 0,3-1,5 %; Bi_2O_3: 0,5-6 %; y CeO_2+WO_3+Nb_2O_5+MoO_3: 0-1 %. En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico comprende tanto SnO_2 como TiO_2.

El material vitrocerámico de la presente invención comprende una solución sólida de β-cuarzo o βespodumena como fase cristalina predominante.

El material vitrocerámico de la presente invención está esencialmente libre de vanadio.

El material vitrocerámico de la presente invención está esencialmente libre de As_2O_3 y Sb_2O_3.

De acuerdo con determinadas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, que pueden o no ser las realizaciones específicas descritas resumidas anteriormente, comprende bismuto reducido, y, en ciertas realizaciones, bismuto metálico.

Los materiales de vidrio que pueden ceramizarse en materiales vitrocerámicos de acuerdo con la presente invención tienen una composición, expresada en términos de porcentaje en peso de la composición total en base a óxidos, que consiste esencialmente en: SiO_2: 55-75 %, en determinadas realizaciones 60-70 %, en otras determinadas realizaciones 62-69 %; Al_2O_3:17-22 %, en determinadas realizaciones 18-21 %; Li_2O: 2-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; MgO: 0-3 %; CaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; SrO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; BaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; ZnO: 0-4%, en determinadas realizaciones 0-3%; TiO_2: 0-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; ZrO_2: 0-5 %; TiO_2+ZrO_2: 2,5-6 %; SnO_2: 0,3-1,5 %; Bi_2O_3: 0,5-6 %; y CeO_2+WO_3+Nb_2O_5+MoO_3: 0-1 %.

Tales materiales de vidrio pueden tener una transmisión en el rango visible, medida a través de una muestra de placa plana que tiene un espesor de 4 mm, de al menos un 80 %.

Tales materiales de vidrio pueden tener un color rojo.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a artículos que comprenden material vitrocerámico de la presente invención descrito de modo sumario anteriormente. Dichos artículos pueden ser, ventajosamente: placas de cocina; ventanas de estufa; placas de horno de microondas; ventanas de chimeneas; y filtros ópticos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un artículo de vitrocerámica, que comprende las siguientes etapas:

(A) proporcionar un material de vidrio precursor que comprende bismuto, esencialmente libre de vanadio, As_2O_3 y Sb_2O_3 y que tiene una composición, expresada en términos de porcentaje en peso de la composición total en base a óxidos, que consiste esencialmente en: SiO_2: 55-75 %, en determinadas realizaciones 60-70 %, en otras determinadas realizaciones 62-69 %; Al_2O_3:17-22 %, en determinadas realizaciones 18-21 %; Li_2O: 2-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; MgO: 0-3 %; CaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; SrO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; BaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; ZnO: 0-4%, en determinadas realizaciones 0-3%; TiO_2: 0-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; ZrO_2: 0-5 %; TiO_2+ZrO_2: 2,5-6 %; SnO_2: 0,3-1,5 %; Bi_2O_3: 0,5-6 %; y CeO_2+WO_3+Nb_2O_5+MoO_3: 0-1%;
(B) dar forma al material de vidrio precursor en un artículo de vidrio que tiene la forma deseada;
(C) someter el artículo de vidrio resultante de la etapa (B) a un tratamiento térmico de nucleación de manera que se permita que se formen núcleos de cristal dentro del artículo de vidrio; y
(D) someter el artículo de vidrio de la etapa (C) a un tratamiento térmico de crecimiento de cristales de modo que los cristales en las fases deseables se dejan crecer en el artículo de vidrio hasta un grado deseado.

En la etapa (C), el tratamiento térmico de nucleación implica calentar el artículo de vidrio precursor a una temperatura de 650 a 850 ºC.

En la etapa (D), el tratamiento térmico de crecimiento de cristal implica calentar el artículo de vidrio precursor a una temperatura de 850 a 950 ºC o de 850 a 1200 ºC.

De acuerdo con determinadas realizaciones del proceso de la presente invención, en la etapa (D), el tratamiento térmico de crecimiento de cristales implica calentar el artículo de vidrio precursor a una temperatura tal que se deja que la solución sólida de *β*-cuarzo se forme como la fase cristalina predominante.

De acuerdo con determinadas realizaciones del proceso de la presente invención, en la etapa (D), el tratamiento térmico de crecimiento de cristales implica calentar el artículo de vidrio precursor a una temperatura tal que se deja que la solución sólida de *β*-espodumena se forme como la fase cristalina predominante.

De acuerdo con determinadas realizaciones del proceso de la presente invención, que pueden o no ser las realizaciones específicas del proceso de la presente invención descritas de forma sumaria anteriormente, en la etapa

(A), el material de vidrio precursor tiene una transmitancia mayor que el 70 % en el rango visible.

De acuerdo con determinadas realizaciones del proceso de la presente invención, que pueden o no ser las realizaciones específicas del proceso de la presente invención descritas de forma sumaria anteriormente, la etapa (A) comprende las etapas siguientes:

(AI) proporcionar los materiales de partida para fundir el material de vidrio precursor; y
(A2) fundir los materiales de partida para formar el material de vidrio precursor;

en la que la etapa (A2), reducción de Bi_2O_3 a bismuto reducido está esencialmente inhibida.
En determinadas realizaciones, en la etapa (A1), se incluye un agente oxidante en los materiales de partida.

Varias realizaciones de la presente invención tienen una o más de las siguientes ventajas. En primer lugar, permiten la producción de material vitrocerámico de color oscuro esencialmente libre de agentes tóxicos, tales como As_2O_3, Sb_2O_3 y V_2O_5. En segundo lugar, ciertas realizaciones se pueden llevar a cabo a un coste relativamente bajo: debido a, por ejemplo, la menor viscosidad del vidrio provocada por la presencia de Bi_2O_3 en el vidrio cuando el vidrio se funde y se esmerila, el esmerilado y la fusión del vidrio se pueden hacer a una temperatura relativamente baja. En tercer lugar, ciertas realizaciones de la presente invención permiten la producción de material vitrocerámico que tiene baja transmisión en el rango visible y alta transmisión en el infrarrojo, lo que lo hace particularmente ventajoso para su uso en placas de cocina.

Las características y ventajas adicionales de la invención se expondrán en la descripción detallada que sigue y, en parte, serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción o reconocidas mediante la práctica de la invención, tal como se describe en la descripción y reivindicaciones escritas de la misma, así como en los dibujos adjuntos.

Los dibujos adjuntos se incluyen para proporcionar una comprensión adicional de la invención y se incorporan y constituyen una parte de la presente memoria descriptiva.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos:

La figura 1 es un diagrama de difracción de rayos X de un material vitrocerámico que contiene bismuto reducido de una realización de la presente invención.
La figura 2 es un diagrama que muestra las curvas de transmisión de una serie de materiales vitrocerámicos, que incluyen varios de la presente invención, en el intervalo de longitud de onda de 300 nm a 3300 nm.

Descripción detallada de la invención

Salvo que se indique lo contrario, todos los números tales como los que expresan porcentajes en peso de ingredientes, dimensiones y valores para ciertas propiedades físicas usadas en la especificación deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". También debe entenderse que los valores numéricos precisos usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones forman realizaciones de la invención. Se han realizado esfuerzos para garantizar la exactitud de los valores numéricos desvelados en los Ejemplos. Cualquier valor numérico medido, sin embargo, puede contener de forma inherente ciertos errores que resultan de la desviación estándar encontrada en su técnica de medición respectiva.

En la presente solicitud, todos los porcentajes de los componentes del vidrio o vitrocerámica son en peso de la composición total a menos que se especifique lo contrario. Las composiciones de los materiales de vidrio o vitrocerámicos se expresan en términos de los porcentajes en peso de los óxidos escogidos en particular, independientemente de la valencia real del metal involucrado u otros elementos en los materiales. Por ejemplo, cuando se trata una composición de un material de vidrio o vitrocerámico, la cantidad de Fe en la composición se calcula en términos de Fe_2O_3, aunque el Fe en el vidrio y los materiales vitrocerámicos pueden estar presentes en estado $Fe^{2}+$ y $Fe^{3}+$. Para otro ejemplo, a cantidad de bismuto en la composición se calcula en términos de Bi_2O_3, aunque el Bi en el vidrio o la vitrocerámica puede estar presente como Bi^{0}, $Bi^{3}+$ o bismuto con una valencia en el medio. Por lo tanto, la frase "una composición comprende x % de Bi_2O_3" en la presente solicitud significa que la cantidad total de bismuto en la composición es x % cuando se calcula en términos de Bi_2O_3, aunque el bismuto puede estar presente en el estado +3, estado metálico o con una valencia intermedia. Por "estado metálico" se entiende que el metal relevante, o una parte del mismo, tiene una valencia cero en el material. Tal como se usa en el presente documento, bismuto reducido" significa bismuto con una valencia menor que 3, que incluye bismuto en estado metálico. Por lo tanto, el bismuto reducido se puede representar mediante la fórmula general Bi_2O_{3-X}, en la que $0 < x \leq 3$. El bismuto reducido en el material de vidrio y vitrocerámico de la presente invención puede estar presente como fase amorfa, fase cristalina con diversos tamaños de cristalitos, y combinaciones y / o mezclas de los mismos.

Con el término "que consiste esencialmente en", se entiende que el material de la presente invención puede comprender componentes además de los enumerados, siempre que esos componentes adicionales, en sus cantidades añadidas, no alteren la característica básica y novedosa del presente invención.

"El rango visible" del espectro de luz, o "el espectro visible", significa el segmento de 400 nm a 700 nm en el espectro electromagnético.

Por "incoloro" se entiende que el vidrio está esencialmente libre de picos de absorción en el rango visible como se define en el presente documento. En determinadas realizaciones, el vidrio de la presente invención tiene un desplazamiento rojo del borde de absorción de menos de 20 nm, en ciertas realizaciones menos de 10 nm, en ciertas otras realizaciones menos de 5 nm, en comparación con el borde de absorción de un vidrio completamente oxidado que tiene esencialmente la misma composición. "Borde de absorción", tal como se usa en el presente documento, significa la longitud de onda más larga inferior a 700 nm a la que la transmisión interna del vidrio es el 50 % de la que tiene a 700 nm. "Transmisión interna" significa el porcentaje de luz transmitida a la longitud de onda especificada por milímetro, con la pérdida de reflexión de la superficie corregida. "Totalmente oxidado" significa que esencialmente todos los metales en la composición de vidrio se oxidan a la valencia más alta posible en el vidrio en las condiciones de fusión. Cierto vidrio incoloro de la presente invención tiene una transmisión promedio sin corrección de pérdida de superficie de al menos 80 % a un espesor de 4 mm, y una variación de transmisión, definida como la diferencia de transmisión de pico a valle a lo largo de la longitud de onda de 420 a 650 nm, de menos que o igual a 8 %. En determinadas realizaciones, la variación de transmisión es menor o igual a 5 %, en ciertas otras realizaciones, la variación de transmisión es menor o igual a 3 %. "Transmisión", tal como se usa en el presente documento, significa transmisión medida sin corrección de pérdida de reflexión superficial a menos que se especifique lo contrario como "transmisión interna".

El coeficiente de expansión térmica ("CTE") como se usa en la presente invención significa un coeficiente lineal de expansión térmica medido desde la temperatura ambiente hasta 700 ºC.

Los materiales vitrocerámicos se describieron en, por ejemplo, Wolfram Holand y George Beall, Glass-Ceramic Technology (The American Ceramic Society, 2002). Esta referencia describe materiales vitrocerámicos que comprenden una solución sólida de β-cuarzo o β-espodumena como fase cristalina predominante. Un experto en la técnica entiende el significado de los términos tales como vitrocerámica, materiales vitrocerámicos que comprenden una solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante, comprendiendo los materiales vitrocerámicos una solución sólida de β-espodumena como la fase cristalina predominante, y similares. El término "β-cuarzo" en la presente solicitud incluye β-cuarzo en sentido estricto y sus derivados rellenos, tales como *β*-eucriptita.

Se sabe que los materiales vitrocerámicos que comprenden soluciones sólidas de β-cuarzo o β-espodumena como las fases cristalinas predominantes tienen un CET bajo. El CTE bajo, junto con otras propiedades físicas, hace que tales materiales vitrocerámicos sean buenas opciones para usar en placas de cocina, utensilios de cocina y similares.

Los materiales vitrocerámicos pueden colorearse mediante el uso de diversos agentes colorantes. Como se ha mencionado anteriormente, un agente colorante popular para impartir un color marrón oscuro o casi negro a material vitrocerámico de β-cuarzo o β-espodumena es V_2O_5. La cantidad de V_2O_5 introducido en el vidrio precursor y los materiales vitrocerámicos es típicamente inferior al 0,3 % en peso en productos existentes comercialmente disponibles. Tal cantidad baja es suficiente para generar el color oscuro deseado en una placa de 4 mm de espesor cuando la composición del vidrio y las condiciones de ceramización se eligen adecuadamente. Normalmente, una cantidad tan baja de V_2O_5 no afecta significativamente a las temperaturas de fusión y esmerilado del vidrio.

Los presentes inventores han descubierto que el bismuto se puede usar eficazmente en un material vitrocerámico, especialmente aquellos que comprenden soluciones sólidas de β-cuarzo o β-espodumena como las fases cristalinas predominantes, para impartir color al material. De hecho, los presentes inventores han descubierto que se puede usar bismuto en el material vitrocerámico de la presente invención para impartir al material un intenso color marrón oscuro a negro. Por lo tanto, el bismuto se puede usar para reemplazar el colorante vanadio tradicional tal como se utiliza en los materiales vitrocerámicos de color oscuro existentes. De acuerdo con la presente invención, la vitrocerámica que contiene bismuto está esencialmente libre de V_2O_5, es decir, el material no contiene nada de V_2O_5 añadido de forma intencionada, aunque se puede hallar V_2O_5 como impureza en el material.

Se puede producir material vitrocerámico que contiene bismuto de la presente invención que tiene un color oscuro intenso. En determinadas realizaciones de la presente invención, el material vitrocerámico tiene una transmisión total en el rango visible, medida en una muestra de placa plana a un espesor de 4 mm, de menos de 50 %, en ciertas realizaciones menos de 30 %, en ciertas otras realizaciones menos de 10 %, en ciertas realizaciones menos de 5%, en ciertas otras realizaciones menos de 3%, en ciertas otras realizaciones menos de 2 %. Tal material vitrocerámico de color oscuro de la presente invención está esencialmente libre de V_2O_5. Tal material vitrocerámico de color oscuro de la presente invención contiene una solución sólida de β-cuarzo o β-espodumena como las fases cristalinas predominantes. Para impartir un color oscuro intenso al material vitrocerámico, típicamente se desea que el material vitrocerámico comprenda más del 0,8 % en peso de Bi_2O_3. Típicamente, hasta 1,2 % de Bi_2O_3 incluido en

la composición de la vitrocerámica de la presente invención puede impartir un color rojo-marrón intenso al material.

Sin embargo, el material vitrocerámico que contiene bismuto de la presente invención puede tener una alta transmisión en el infrarrojo, además de o en ausencia de las propiedades de transmisión en el rango visible especificadas anteriormente. En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención tiene una transmisión a 2600 nm, medida en una muestra de placa plana a un espesor de 4 mm, superior a 50 %, en ciertas realizaciones superior a 60 %, en ciertas realizaciones superior a 75%, en ciertas otras realizaciones superior a 80 %. En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención tiene una transmisión a 2200 nm, medida en una muestra de placa plana a un espesor de 4 mm, superior a 50 %, en ciertas realizaciones superior a 60 %, en ciertas realizaciones superior a 75%, en ciertas otras realizaciones superior a 80 %. Dicho material vitrocerámico de transmisión en el IR de la presente invención está esencialmente libre de V_2O_5. Dichos materiales vitrocerámicos de transmisión en el IR contienen solución sólida de β-cuarzo o β-espodumena como las fases cristalinas predominantes. En general, para obtener una transmisión elevada en la región del infrarrojo, se desea que el vidrio y el material vitrocerámico de la presente invención comprenda Fe_2O_3 a un nivel muy bajo. En la presente invención, la cantidad de Fe_2O_3 es esencialmente cero. En determinadas realizaciones del material vitrocerámico de transmisión en el IR de la presente invención, además tienen un color oscuro presentado por la transmisión en el rango visible descrito en el párrafo inmediatamente anterior.

El material vitrocerámico de la presente invención, que contiene una solución sólida de β-cuarzo o β-espodumena como la fase cristalina predominante, particularmente los que contienen una solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante, pueden tener un CTE muy bajo, además de o en ausencia de las propiedades de transmisión especificadas anteriormente. En determinadas realizaciones, el material vitrocerámico de la presente invención tiene un CTE a 0-700 ºC o de -10 x 10^{-7}/K a 25 x 10^{-7}/K, en determinadas realizaciones de -10 x 10^{-7}/K a 15 x 10^{-7}/K, en determinadas realizaciones de -5 x 10^{-7}/K a 15 x 10^{-7}/K, en determinadas realizaciones de -5 x 10^{-7}/K a 10 x 10^{-7}/K, en determinadas realizaciones de 0 a 15 x 10^{-7}/K, en determinadas realizaciones de 0 a 10 x 10^{-7}/K, en determinadas realizaciones de 0 a 8 x 10^{-7}/K. Típicamente, en realizaciones de los materiales vitrocerámicos de la presente invención que tienen un CTE a 0-700 ºC o de -5x10^{-7}/K a 5x10^{-7}/K, tienden a comprender una solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante.

Sin la intención o la necesidad de estar sujeto a ninguna teoría particular, se cree que la especie de bismuto que imparte color o absorbe en el material vitrocerámico de la presente invención es bismuto reducido. Si el bismuto está presente en vidrio o material vitrocerámico en forma de solamente Bi_2O_3, no causaría una absorción significativa ni impartiría un color significativo al vidrio o material vitrocerámico en el rango visible. Se cree además, y se desea, que el bismuto reducido se forma durante el proceso de ceramización mediante, al menos en parte, reducción de Bi_2O_3 en el proceso de ceramización.

Obviamente, la presencia en el vidrio precursor de al menos un agente reductor capaz de reducir Bi_2O_3 a bismuto reducido en condiciones de ceramización se requiere para que ocurran las reacciones que imparten color anteriores. Por lo tanto, se desea que la condición de ceramización global sea termodinámicamente favorable para la reducción de óxido(s) de bismuto según esta teoría.

El proceso de ceramización es un proceso químico muy complejo, en el que se produce la formación de fases cristalinas y los cristalitos crecen. Como resultado, la fase vítrea restante puede sufrir un cambio de composición. El material se vuelve heterogéneo a corto plazo, tal como a escala nanométrica. El diagrama de difracción de rayos X y el microscopio electrónico de barrido (SEM) se pueden usar para detectar las diversas fases cristalinas y observar la presencia de cristalitos una vez que la ceramización ha progresado a una cierta etapa y los cristalitos crecen lo suficientemente grandes.

Uno de los resultados de la progresión del proceso de ceramización antes de que se complete la ceramización es la ampliación del porcentaje en volumen de las fases cristalinas predominantes (tales como las de solución sólida de β-cuarzo o solución sólida de β-espodumena) y la reducción del porcentaje en volumen de la fase vítrea. El resultado neto sería la distribución de bismuto (incluido Bi_2O_3 y bismuto reducido) y otros componentes, que no forman parte de las fases cristalinas predominantes, en un volumen confinado mucho más pequeño que en el vidrio precursor esencialmente libre de fases cristalinas a una concentración significativamente mayor. El efecto de tal enriquecimiento podría incluir, inter alia: (i) promover la reducción de óxido(s) de bismuto; y (ii) agregación de bismuto reducido en un volumen limitado, que se cree que ambos conducen a impartir un color más intenso al material vitrocerámico.

El bismuto reducido puede tomar la forma de una fase amorfa separada, dispersión coloidal en la fase vítrea o una fase cristalina con diversos tamaños de cristalitos, o combinación y mezclas de los mismos. El bismuto reducido puede estar presente en la fase vítrea, en la superficie de otras fases cristalinas, tales como las fases cristalinas predominantes, o ambas. Se cree que la fracción de tamaño y volumen de la fase de bismuto reducido debe alcanzar un cierto umbral antes de que las herramientas analíticas de difracción de rayos X actuales puedan usarse para detectar su presencia. También se cree que la fase de bismuto reducido no detectable por la tecnología actual de difracción de rayos X, si está presente en el material de vidrio precursor o en el material vitrocerámico después de ceramizar a una cantidad significativa, podría causar absorción e impartir color al material. Por ejemplo, se ha

observado que cierto vidrio precursor que contiene bismuto exhibe un color rojizo, presumiblemente debido a la presencia de bismuto reducido formado durante el proceso de fusión del vidrio.

Los presentes inventores han descubierto que pueden incluirse diversos agentes reductores, o materiales capaces de producir agentes reductores durante el proceso de fusión del vidrio, en el vidrio precursor del material vitrocerámico de la presente invención. Ejemplos de tales componentes y / o agentes reductores incluyen: SnO_2, CeO_2, TiO_2, WO_3, MoO_3, Nb_2O_5, que también pueden funcionar como agentes de esmerilado en el proceso de fusión del vidrio. Durante la etapa de esmerilado del proceso de fusión del vidrio, se favorecen las siguientes reacciones:

$$SnO_2 \rightarrow SnO + ½\ O_2\ (gas)$$

$$2MoO_3 \rightarrow Mo_2O_5 + ½\ O_2\ (gas)$$

$$2WO_3 \rightarrow W_2O_5 + ½\ O_2\ (gas)$$

$$Nb_2O_5 \rightarrow 2NbO_2 + ½\ O_2\ (gas).$$

El gas O_2 generado debido a las reacciones anteriores durante el proceso de esmerilado del vidrio facilita la levitación de las burbujas de gas ya presentes en el vidrio, dando lugar a un recuento burbujas más bajo y a un vidrio más claro. Las especies reductoras así formadas SnO, Mo_2O_5, W_2O_5 y NbO_2 pueden funcionar todas como agentes reductores en las reacciones con Bi_2O_3 en el proceso de ceramización durante el cual el vidrio precursor se calienta a la temperatura de ceramización. Por lo tanto, las siguientes reacciones pueden producirse en la etapa de ceramización:

$$Bi_2O_3 + x\ SnO \rightarrow Bi_2O_{3-x} + x\ SnO_2.$$

Se sabe que SnO_2 también puede funcionar como agente de nucleación cuando un vidrio precursor se ceramiza en vitrocerámica. Se cree que en comparación con SnO, el SnO_2 es un agente de nucleación más eficaz. Por lo tanto, la reducción de Bi_2O_3 de acuerdo con la reacción anterior, aumentando la concentración de SnO_2 en el vidrio, puede aumentar indirectamente la eficiencia del proceso de ceramización.

También se cree que el Ti puede estar presente en el vidrio precursor a las valencias +4 (Ti^{4+}) y +3 (Ti^{3+}). El Ti^{3+} puede reducir Bi_2O_3 en Bi_2O_{3-x} así como en condiciones de ceramización. Se cree además que FeO, si está presente en el vidrio precursor, puede reducir el Bi_2O_3 en bismuto reducido también en las condiciones de ceramización.

Entre los agentes reductores enumerados anteriormente, SnO_2 es el más preferido debido a la compatibilidad con el medio ambiente y la alta eficiencia de reducción. Por lo tanto, el material vitrocerámico comprende óxido de estaño (en los estados Sn^{4+} y / o Sn^{2}). El material de vidrio precursor del material vitrocerámico de la presente invención comprende óxido de estaño (al menos parcialmente en estado Sn^{2+}). En determinadas realizaciones de la presente invención, durante la fusión del vidrio precursor del material vitrocerámico de la presente invención, el SnO_2 se incluye en el material del lote. El SnO_2 está presente en la composición de material vitrocerámico y el vidrio precursor de la presente invención en el intervalo de 0,3-1,5 % en peso. Los presentes inventores han descubierto que la presencia de SnO_2 en la composición, en la cantidad de 0,3-1,5 %, junto con la cantidad apropiada de Bi_2O_3 en la composición, puede impartir un color oscuro muy intenso (es decir, un alto grado de absorción en el rango visible) al material vitrocerámico. De hecho, el efecto sobre la generación de color de la inclusión de SnO_2 en la composición es tan pronunciado que el Bi_2O_3 puede incluirse a una cantidad significativamente inferior para impartir un color oscuro a esencialmente la misma intensidad (es decir, un nivel comparable de absorción en el rango visible).

El material vitrocerámico de la presente invención, que comprende soluciones sólidas de β-cuarzo o β-espodumena como la fase cristalina predominante, que está esencialmente libre de vanadio, As_2O_3 y Sb_2O_3, tiene una composición, expresada en términos de porcentaje en peso de la composición total en base a óxidos, que consiste esencialmente en: SiO_2: 55-75 %, en determinadas realizaciones 60-70 %, en otras determinadas realizaciones 62-69 %; Al_2O_3:17-22 %, en determinadas realizaciones 18-21 %; Li_2O: 2-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; MgO: 0-3 %; BaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; CaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; SrO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; ZnO: 0-4%, en determinadas realizaciones 0-3%; TiO_2: 0-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; ZrO_2: 0-5 %; TiO_2+ZrO_2: 2,5-6 %; SnO_2: 0,3-1,5 %; Bi_2O_3: 0,5-6 %; CeO_2+WO_3+Nb_2O_5+MoO_3: 0-1 %.

Debido al bajo CTE de los materiales vitrocerámicos que comprenden una solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante, los materiales vitrocerámicos de la presente invención que comprenden solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante y bismuto reducido como especie absorbente son particularmente ventajosas para muchas aplicaciones en las que se desea un CET bajo.

Se sabe que los materiales vitrocerámicos que comprenden la solución sólida de β-espodumena como la fase cristalina predominante pueden producirse del siguiente modo: (i) someter al material vitrocerámico que comprende

la solución sólida de *β-cuarzo* como la fase cristalina predominante para el tratamiento térmico que implica una temperatura elevada, tal como una temperatura superior a la temperatura de ceramización utilizada para producir la vitrocerámica de β-cuarzo, donde se deja que fase cristalina de *β-cuarzo* se convierta en la fase cristalina de *β*-espodumena; o (ii) someter al vidrio precursor capaz de ceramizarse en un material vitrocerámico que comprende la solución sólida de *β-cuarzo* como la fase cristalina predominante para el tratamiento térmico que implica una temperatura elevada, tal como una temperatura superior a la temperatura de ceramización utilizada para producir la vitrocerámica de β-cuarzo, donde se deja que la fase cristalina de *β*-espodumena forme el cuerpo de vidrio precursor.

Los materiales de vitrocerámica que comprenden la solución sólida de *β*-espodumena como la fase cristalina predominante de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención típicamente muestran un CTE ligeramente más alto que los materiales vitrocerámicos que tienen esencialmente la misma composición y solución sólida de β-cuarzo como la fase cristalina predominante. Sin embargo, dicho material vitrocerámico de *β*-espodumena todavía se consideran materiales de CTE bajo y se pueden emplear en muchas aplicaciones que requieren un CTE bajo, tales como placas de cocina y similares.

En las realizaciones anteriores del material vitrocerámico de la presente invención que tiene los intervalos de composición especificados, el vidrio precursor contiene Li_2O, SiO_2 y Al_2O_3 como los constituyentes esenciales de la fase de solución sólida de *β*-cuarzo o *β*-espodumena que proporciona una expansión térmica y transmitancia óptica muy bajas en una vitrocerámica. La cantidad de Al_2O_3 está limitada en el intervalo de 17-22 %, en otras determinadas realizaciones 18-21 %, en otras determinadas realizaciones 19-21 %. Si es superior a 22 %, el vidrio se vuelve difícil de fundir y pueden formarse piedras residuales y puede ocurrir desvitrificación durante la formación.

En las realizaciones anteriores del material vitrocerámico de la presente invención que tiene los intervalos de composición especificados, la cantidad mínima de Li_2O es 2,0 %. Por debajo de esto, el vidrio se vuelve demasiado difícil de fundir y la expansión térmica aumenta.

En las realizaciones anteriores del material vitrocerámico de la presente invención que tiene el intervalo de composición especificado, TiO_2 y ZrO_2 son los principales agentes de nucleación. Como se ha mencionado anteriormente, se cree que SnO_2 (pero no SnO) funciona también como un agente de nucleación durante el ceramizado del material vitrocerámico de la presente invención. El vidrio precursor contiene al menos 2,5 % en peso en total de TiO_2 y ZrO_2 para asegurar una nucleación efectiva. La cantidad de ZrO_2 está limitado por debajo o igual al 5 % en peso. Por encima de este valor, las temperaturas de fusión aumentan considerablemente, pueden producirse residuos no fundidos y desvitrificación. La cantidad de TiO_2 está limitado por debajo o igual al 5 % en peso, en ciertas realizaciones preferentemente por debajo o igual a 3 %. A contenidos de TiO_2 más altos, la cristalización se vuelve más inestable y difícil de controlar. Se puede producir formación y separación de la fase de rutilo. Los presentes inventores han descubierto la presencia de TiO_2 conduce a la formación de un color oscuro intenso en el material de vitrocerámica, presumiblemente debido a la eficacia reductora del titanio reducido en Bi_2O_3 durante el proceso de ceramización como se ha tratado anteriormente. Por lo tanto, en determinadas realizaciones del material vitrocerámico de la presente invención, se prefiere que el contenido de TiO_2 sea de al menos 2,5 %.

En las realizaciones anteriores del material vitrocerámico de la presente invención que tiene los intervalos de composición especificados, ZnO y óxidos de alcalino térreos (CaO, MgO, SrO y/o BaO) son componentes beneficiosos para la evolución microestructural durante la ceramización del vidrio precursor y puede afectar a la cantidad y el punto de reblandecimiento de la fase vítrea residual. Además, influyen en el CET del material vitrocerámico. Sin la intención o la necesidad de estar sujeto a ninguna teoría particular, se cree que: mientras que SrO y BaO generalmente permanecen en la fase vítrea, MgO y parcialmente ZnO pueden introducir los cristalitos de las fases cristalinas predominantes. La presencia de MgO, BaO y SrO BaO y SrO aumenta el CET del material de vitrocerámica mientras que la presencia de ZnO lo disminuye. Los elementos más pesados, Ba y Sr, también afectan al índice de refracción de la fase vítrea restante y, por lo tanto, afectan a la turbidez. MgO a más del 3 % podría conducir a cristalitos más grandes, un CTE demasiado alto y una cristalización no homogénea de forma inaceptable. Si SrO y BaO son demasiado altos, la expansión térmica se hace inaceptable. El contenido de BaO está, por lo tanto, limitado a menos o igual al 2 %, la cantidad de SrO a menos o igual al 2 % y de ZnO a menos o igual al 4 %. En determinadas realizaciones, se prefiere que la suma total de los contenidos de MgO, ZnO, BaO y SrO sea superior a 2 %, y, más preferentemente, la suma total de los contenidos de MgO y ZnO sea superior a 2 %. En determinadas realizaciones, se desea que la vitrocerámica esté libre de BaO por razones medioambientales.

En las realizaciones anteriores del material vitrocerámico de la presente invención que tiene el intervalo de composición especificado, el vidrio precursor contiene SnO_2. Su principal función es actuar como pareja redox para Bi_2O_3 como se ha explicado anteriormente. En combinación con Bi_2O_3, también asegura el esmerilado del vidrio fundido como se ha tratado anteriormente y más adelante. Tal como se ha tratado anteriormente, se sabe que SnO_2 también funciona como agente de nucleación. La cantidad de SnO_2 está limitada a 0,3-1,5 %. Si en presencia de más de 0,6 % de TiO_2, la cantidad de SnO_2 está limitada, preferentemente, a 0,3-0,8 %.

En las realizaciones anteriores del material vitrocerámico de la presente invención que tiene el intervalo de composición especificado, el vidrio precursor también puede contener cantidades menores de otras parejas redox de

Bi_2O_3, tales como hasta el 1 % de CeO_2, WO_3, MoO_3 y Nb_2O_5.

El material de vidrio precursor del material vitrocerámico de la presente invención tiene una composición, expresada en términos de porcentaje en peso de la composición total en base a óxidos, que consiste esencialmente en: SiO_2: 55-75 %, en determinadas realizaciones 60-70 %, en otras determinadas realizaciones 62-69 %; Al_2O_3:17-22 %, en determinadas realizaciones 18-21 %; Li_2O: 2-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; MgO: 0-3 %; BaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; CaO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; SrO: 0-2%, en determinadas realizaciones 0-1%; ZnO: 0-4%, en determinadas realizaciones 0-3%; TiO_2: 0-5 %, en determinadas realizaciones 2,5-5%; ZrO_2: 0-5 %; TiO_2+ZrO_2: 2,5-6 %; SnO_2: 0,3-1,5 %; Bi_2O_3: 0,5-6 %; CeO_2+WO_3+Nb_2O_5+MoO_3: 0-1 %.

Algunos de los materiales de vidrio precursor de la presente invención pueden exhibir un color rojizo. Sin la intención o la necesidad de estar sujeto a ninguna teoría particular, los presentes inventores creen que esto está causado por la presencia de bismuto reducido en el cuerpo de vidrio. La absorción y / o dispersión del bismuto reducido, incluso a una baja concentración típicamente no detectable por difracción de rayos X, puede provocar dicha coloración. Tal cristal rojo puede ser en sí mismo deseable en ciertas aplicaciones. Sin embargo, los presentes inventores han descubierto inesperadamente que, si se desea un artículo de vitrocerámica de color oscuro, generalmente se prefiere que el vidrio no muestre un color rojizo. Por lo tanto, en esas realizaciones, es ventajoso que el vidrio esté esencialmente libre de bismuto metálico; es incluso más ventajoso que el vidrio esté esencialmente libre de bismuto reducido. En determinadas realizaciones, se desea que el vidrio tenga una transmisión alta en la luz visible de al menos 80 % a un espesor de 4 mm sin corrección de pérdida de reflexión de la superficie. Los presentes inventores han descubierto que, sorprendentemente, se puede obtener vitrocerámica con alta absorción en luz visible a partir de tales materiales de vidrio precursores altamente transmisivos.

Otro aspecto de la presente invención son los artículos que comprenden el material vitrocerámico de la presente invención. Tales artículos pueden ser ventajosamente placas de cocina, ventanas de estufa, ventanas de estufas, ventanas de chimenea, ventanas de automóviles, filtros ópticos y otros dispositivos en los que se desean las propiedades del material vitrocerámico de la presente invención, tales como un CTE bajo, transmisión en el visible y el infrarrojo, y similares. Los materiales vitrocerámicos de color oscuro de transmisión en el infrarrojo son especialmente ventajosos para usar como placas de cocina.

Otro aspecto de la presente invención implica un proceso para fabricar artículos de vitrocerámica que comprenden el material vitrocerámico de la presente invención. En general, el proceso comprende las etapas siguientes:

(A) proporcionar el material de vidrio precursor;
(B) dar forma al material de vidrio precursor en un artículo de vidrio que tiene la forma deseada;
(C) someter el artículo de vidrio resultante de la etapa (B) a un tratamiento térmico de nucleación de manera que se permita que se formen núcleos de cristal dentro del artículo de vidrio, implicando dicho tratamiento térmico de nucleación calentar el artículo de vidrio a una temperatura de 650 ºC a 850 ºC; y
(D) comprender el calentamiento del artículo de vidrio a una temperatura sometiendo el artículo de vidrio de la etapa (C) a un tratamiento térmico de crecimiento de cristales de modo que los cristales en las fases deseables se dejan crecer en el artículo de vidrio hasta un grado deseado; comprendiendo dicho tratamiento térmico de crecimiento de cristales calentar el artículo de vidrio a una temperatura de 850°C a 950 °C o calentar el artículo de vidrio a una temperatura de 850 °C a 1200 °C.

Las etapas (A) y (B) pueden llevarse a cabo al menos parcialmente al mismo tiempo. Por lo tanto, el vidrio puede fundirse y conformarse en la forma deseada mediante, por ejemplo, prensado, fundición, laminado y similares, durante la etapa de enfriamiento del vidrio fundido. Como alternativa, la etapa (B) puede llevarse a cabo después de la etapa (A). Por lo tanto, el vidrio puede fundirse primero y dejarse enfriar, seguido de conformación tal como tallado, fusión, recalentamiento y prensado, fundición, laminado y similares. Típicamente se desea que el vidrio no se desvitrifique durante las etapas de enfriamiento y / o conformado.

Las etapas (C) y (D) se pueden llevar a cabo al menos parcialmente al mismo tiempo. Por lo tanto, el vidrio precursor se puede calentar a una zona de temperatura de nucleación donde se permite que se formen los núcleos y se permite que al menos una parte de la fase cristalina también se forme durante la etapa de nucleación. Como alternativa, la etapa (D) puede llevarse a cabo después de la etapa (C). Por lo tanto, durante la etapa de nucleación, la fase cristalina predominante deseada en el material vitrocerámico no se forma a un volumen significativo (tal como no en un grado detectable por difracción de rayos X). Posteriormente, en la etapa de ceramización, las fases cristalinas predominantes deseadas en el material vitrocerámico se dejan formar en la etapa (D). Típicamente, en este caso, la etapa (D) implica calentar el artículo a una temperatura superior a la de la etapa (C). Típicamente, en la etapa (C), la temperatura de nucleación deseada es de 650 - 850 ºC, si se desea la vitrocerámica de la presente invención tiene soluciones sólidas de β-cuarzo o *β*-espodumena como las fases cristalinas predominantes.

Para obtener la fase cristalina predominante final deseada en el material vitrocerámico y los tamaños de los cristalitos de los mismos en el material vitrocerámico, es deseable controlar la temperatura de la etapa (D) (suponiendo que la etapa (D) se realizará a una presión esencialmente constante, tal como presión atmosférica como se emplea típicamente). Variando la temperatura de la etapa (D), se puede obtener, por ejemplo, material

vitrocerámico que comprende (i) solución sólida de *β*-cuarzo como la fase cristalina predominante, (ii) solución sólida de *β*-espodumena como la fase cristalina predominante; o (iii) ambas soluciones sólidas de *β*-cuarzo y *β*-espodumena a proporciones en volumen significativas. En determinadas realizaciones, para obtener soluciones sólidas de β-cuarzo como fase cristalina predominante, en la etapa (D), la temperatura es 850-950 °C. En determinadas realizaciones, para obtener la solución sólida de β-espodumena como fase cristalina predominante, en la etapa (D), la temperatura se elige de modo que sea de 850 a 1200 °C, en ciertas realizaciones de 950 a 1200 ºC. La temperatura deseada de la etapa (D) depende del porcentaje en peso de Bi_2O_3 en la composición de vidrio. Típicamente, cuanto mayor sea la cantidad de Bi_2O_3, se requiere una temperatura más baja para obtener un material vitrocerámico que tenga una solución sólida de β-espodumena como la fase cristalina predominante.

De acuerdo con determinadas realizaciones del proceso de la presente invención, la etapa (A) comprende las etapas siguientes:

(AI) proporcionar los materiales de partida para fundir el material de vidrio precursor; y
(A2) fundir los materiales de partida para formar el material de vidrio precursor;

en la que la etapa (A2), reducción de Bi_2O_3 a bismuto reducido está esencialmente inhibida.

Como se ha mencionado anteriormente, se desea evitar la formación de bismuto reducido en el vidrio precursor con el fin de obtener un material vitrocerámico que tenga un color oscuro intenso.

Una forma de evitar o inhibir la reducción de Bi_2O_3 en el proceso de fusión del vidrio es introducir un agente oxidante en los materiales de partida (materiales de lote, casquetes de madera y similares) para fundir el vidrio. Tal agente oxidante puede ser un nitrato, tal como $LiNO_3$, NH_4NO_3, y similares.

Los presentes inventores han descubierto que, al introducir cantidades significativas de Bi_2O_3 en los materiales de partida, el vidrio se puede fundir y esmerilar a una temperatura significativamente más baja que un vidrio comparable que no contenga Bi_2O_3. Esto es porque el uso de Bi_2O_3 en la presente invención a una cantidad tan significativa reduce la viscosidad del vidrio fundido significativamente a una temperatura dada en comparación con composiciones esencialmente libres de Bi_2O_3. La menor viscosidad de la masa fundida de vidrio permite una mezcla y reacción eficiente de los componentes de vidrio durante la fusión, y una levitación más rápida de las burbujas de gas durante el esmerilado. Dichas temperaturas de fusión y / o de esmerilado más bajas se traducen en un menor coste del tanque de fusión de vidrio, un ciclo más largo de vida del tanque y un menor coste de los materiales de vidrio y vitrocerámica. Típicamente, según la presente invención, cuanto mayor sea la cantidad de Bi_2O_3 en el vidrio, menor será la viscosidad del vidrio a una temperatura de fusión dada, suponiendo que el resto de la composición del vidrio permanezca igual. Esto constituye una ventaja de las realizaciones del proceso, el material de vidrio, el material vitrocerámico y los artículos de la presente invención.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Los materiales de vidrio que tienen las composiciones indicadas en la TABLA I se fundieron. Los crisoles llenos con los materiales de partida sin procesar se introdujeron en un horno precalentado a 1400 ºC. A esto le siguió un aumento gradual de la temperatura hasta 1650-1660 ºC a una velocidad de 2 K / minuto. Posteriormente, la temperatura se mantuvo constante durante 3 horas antes de verter la masa fundida de vidrio en una placa de grafito precalentada, donde se prensó por laminado hasta un espesor de 4 mm. A continuación, las placas de vidrio derivadas de 20 cm x 30 cm se recocieron a 650 ºC y se enfriaron lentamente después.

Las placas vítreas derivadas de esta manera fueron esencialmente de incoloras a rojizas, dependiendo del contenido de SnO_2.

A continuación, se realizó un tratamiento de cristalización posterior de acuerdo con el programa de ceramización que se muestra en la TABLA I.

El color de la vitrocerámica desarrollada tras la ceramización también se indica en la TABLA I.

El ejemplo n.º 15 es un ejemplo comparativo en el sentido de que no comprende bismuto. A partir de este ejemplo, se observa que si no hay bismuto presente, se pueden obtener claramente colores diferentes con el mismo tipo de materiales.

A partir de los ejemplos n.º 11 a 14, el contenido de Bi_2O_3 disminuye gradualmente. Como puede observarse en la TABLA I, la intensidad del color de la vitrocerámica disminuye en consecuencia. Las composiciones de la vitrocerámica de la presente invención varían en su contenido en SnO_2. Como se ha mencionado anteriormente, SnO_2 es la pareja redox preferente para Bi_2O_3 en la presente invención. Si no hay SnO_2 presente, los colores desarrollados en los materiales vitrocerámicos son, generalmente, más claros, es decir, el cambio de color tras la

ceramización es mucho menos significativo incluso a contenidos de Bi_2O_3 comparablemente altos (Ejemplo N.º 5). Por encima de cierto nivel, contenidos de SnO_2 cada vez mayores no tienen como resultado un cambio de color cada vez más significativo en la vitrocerámica, aunque, cuando hay TiO_2 presente (ejemplos n.º 3 y 6).

Se descubrió que cuando hay TiO_2 presente, el vidrio puede ceramizarse en un ciclo de ceramización más corto para dar como resultado un material vitrocerámico que tiene esencialmente el mismo grado de ceramización.

La figura 1 es un diagrama de XRD de un material vitrocerámico según la presente invención. A partir del diagrama, está claro que en el material hay bismuto reducido y / o metálico presente.

La figura 2 es un diagrama que muestra las curvas de transmisión de una serie de ejemplos del material vitrocerámico de la presente invención y un ejemplo comparativo 15 que no comprende la adición intencionada de Bi_2O_3.

TABLA I

N.º de ejemplo		1	2	3	4	5**	6	7**	8**	9**	10	11	12**	13	14**	15(C)*	16	17
SiO_2		66	64,2	67,4	66,7	66,1	67,1	68	65,7	67,6	67,4	67,7	67,9	67,9	68,2	68,1	69,5	70,5
ai_2o_3		19,5	19	19,8	19,7	19,5	19,7	20	19,3	20	19,8	20	20,1	20,5	20,6	20,1	18,6	18,8
Li_2O		3,4	3,3	3,5	3,4	3,5	3,5	3,4	3,3	3,5	3,5	3,5	3,5	2,8	2,8	3,5	2,4	2,4
MgO		1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4	1,4	1,2	2,6	2,6
ZnO		1,6	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6	2,4	2,3	1,6	1,6	1,6	1,6	2,5	2,5	1,6	1,3	1,3
TiO_2		2,5	2,4	2,6	2,5	2,6	2,6	-	-	2,6	2,6	2,6	2,6	-	-	2,6	-	-
ZrO_2		1,7	1,6	1,7	1,7	1,7	1,7	3	3	1,7	1,7	1,7	1,7	2,9	2,9	1,7	3,6	3,1
BaO		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8	0,8	-	-	0,8	-	-
SnO_2		0,4	0,4	0,4	0,4	-	0,8	-	-	-	0,4	0,4	0,4	1,5	1,5	0,4	0,78	0,8
Bi_2O_3		2,9	5,7	1	2	3	1	1,5	4,7	1	1	0,5	0,2	0,5	0,1	-	0,86	0,75
Programa de ceramización†		C	C	C	C	C	C	B	B	C	C	C	C	B	B	C	A	A
CTE a 700 °C ($x10^{-7}K^{-1}$)		0,4	-		-0,2	-0,8	0,3			0,2	0,6	0,8	0,7	-1,3	-1,3	0	~8	~8
Fases cristalinas‡		BQ	BS	BQ	BQ	BQ	BQ	BS	BS	BQ	BQ	BQ	BQ	BQ	BQ	BQ	BQ	BQ
Color (CIE 1976)	L*	0	-	58,8	0	66,5	52,2			93,7	82	88,6	93,8	51,5	93,3	94,8		
	A*	0		20	0	13,8	20			2	7,7	5,4	1,7	14,9	1	-1,1		
	b*	0		38	0	29,9	46,9			1,9	16,3	7,9	3,3	35,7	3,3	4,7		
Aspecto§		NG	GO	CI	NG	CS	CD	RT	LO	RC	BL	RS	RC	MR	RGC	AM	NG	NG
λ_{10}(nm)**		1550	-	490	1090	410	520	-	-	350	370	360	360	500	320	370	> 800	> 800
T a 2600 nm††		150	-	> 85	70	> 85	> 85	-	-	> 85	> 85	> 85	> 85	> 85	> 85	> 85	> 85	> 85
T a 600 nm		< 1	-	40	< 1	50	30	-	-	> 85	70	80	> 85	30	> 85	> 85	< 1	< 1

* El ejemplo n.º 15 es un ejemplo comparativo en cuanto a que su composición no contiene bismuto.
**Los ejemplos 5,7-9, 12 y 14 no son conforme a la invención reivindicada.
† Los programas de ceramización utilizados son los siguientes:
Programa A: calentamiento rápido a 780 °C; mantenido durante 2 horas a 780 °C; calentamiento rápido a 890 °C, después mantenido durante 2 horas a 890 °C
Programa B: se calentó hasta 650 °C a 30 K/minuto; después se calentó hasta 820 °C durante 40 minutos; después se mantuvo a 820 °C durante 10 minutos; después se calentó hasta 900°C a 10 ºC/minuto; después se mantuvo a 900°C durante 15 minutos; seguido de enfriamiento.
Programa C: 660-820 °C: 42 minutos; seguido de 820-900 °C: 28 minutos; seguido de enfriamiento.
‡Códigos para las fases cristalinas:
BQ: solución sólida de β-cuarzo; BS: solución sólida de β-espodumena.
§ Los códigos de color son los siguientes:
NG: Negro; GO: Gris opaco; CI: Castaño intenso; CS: Castaño sombreado; CO: Castaño oscuro; RT: Rojizo transparente; LO: Lila opaco; MC: Marrón claro; RS: rosa; RC: Rosa claro; MR: Marrón; RGC: Rosa grisáceo claro; AM: Amarillento.
** El parámetro λ_{10} se define como la longitud de onda más corta más larga que 300 nm a la cual la transmisión es aproximadamente del 10 % con un espesor de 3,0 mm, sin corrección de la pérdida por reflexión por la superficie.
†† La transmisión (*T*) se midió a través de una placa plana que tenía un espesor de 3,0 mm, sin corrección de la pérdida por reflexión por la superficie.

REIVINDICACIONES

1. Un material vitrocerámico, que comprende solución sólida de β-cuarzo o β-espodumena como la fase cristalina predominante, que está esencialmente libre de vanadio, As_2O_3 y Sb_2O_3 y que tiene una composición, expresada en términos de porcentaje en peso de la composición total en base a óxidos, que consiste esencialmente en:
SiO_2: 55-75 %; Al_2O_3:17-22 %; Li_2O: 2-5%; MgO: 0-3 %; CaO: 0-2%; SrO: 0-2%; BaO: 0-2%; ZnO: 0-4%; TiO_2: 0-5 %; ZrO_2: 0-5 %; TiO_2+ZrO_2: 2,5-6 %; SnO_2: 0,3-1,5 %; Bi_2O_3: 0,5-6 %; CeO_2+Wv_3+Nb_2O_5+MoO_3: 0-1 %.

2. El material vitrocerámico según la reivindicación 1, en la que su composición comprende SiO_2: 60-70 % en peso.

3. El material vitrocerámico según la reivindicación 1 o 2, en la que su composición comprende Bi_2O_3: > 0,8 % en peso.

4. El material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que su composición comprende TiO_2: al menos 2,5 % en peso.

5. Un artículo que comprende el material vitrocerámico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. El artículo según la reivindicación 5, que se selecciona entre: una placa de cocina, una ventana de estufa, una placa de horno de microondas, una ventana de chimenea y un filtro óptico.

7. Un proceso para fabricar un artículo de vitrocerámica según la reivindicación 5 o 6, que comprende las siguientes etapas:

(A) proporcionar un material de vidrio precursor, que está esencialmente libre de vanadio, As_2O_3 y Sb_2O_3 y que tiene una composición, expresada en términos de porcentaje en peso de la composición total en base a óxidos, que consiste esencialmente en: SiO_2: 55-75 %; Al_2O_3:17-22 %; Li_2O: 2-5%; MgO: 0-3 %; CaO: 0-2%; SrO: 0-2%; BaO: 0-2%; ZnO: 0-4%; TiO_2: 0-5 %; ZrO_2: 0-5 %; TiO_2+ZrO_2: 2,5-6 %; SnO_2: 0,3-1,5 %; Bi_2O_3: 0,5-6 %; y CeO_2+WO_3+Nb_2O_5+MoO_3: 0-1 %.
(B) dar forma al material de vidrio precursor en un artículo de vidrio que tiene la forma deseada;
(C) someter el artículo de vidrio formado en la etapa (B) a un tratamiento térmico de nucleación para formar los núcleos de cristal dentro del artículo de vidrio; implicando dicho tratamiento térmico de nucleación calentar el artículo de vidrio a una temperatura de 650 ºC a 850 ºC; y
(D) someter el artículo de vidrio de la etapa (C) a un tratamiento térmico de crecimiento de cristales de modo que los cristales en las fases deseables se dejan crecer en el artículo de vidrio; comprendiendo dicho tratamiento térmico de crecimiento de cristales calentar el artículo de vidrio a una temperatura de 850°C a 950 °C o calentar el artículo de vidrio a una temperatura de 850 °C a 1200 °C.

FIG. 1

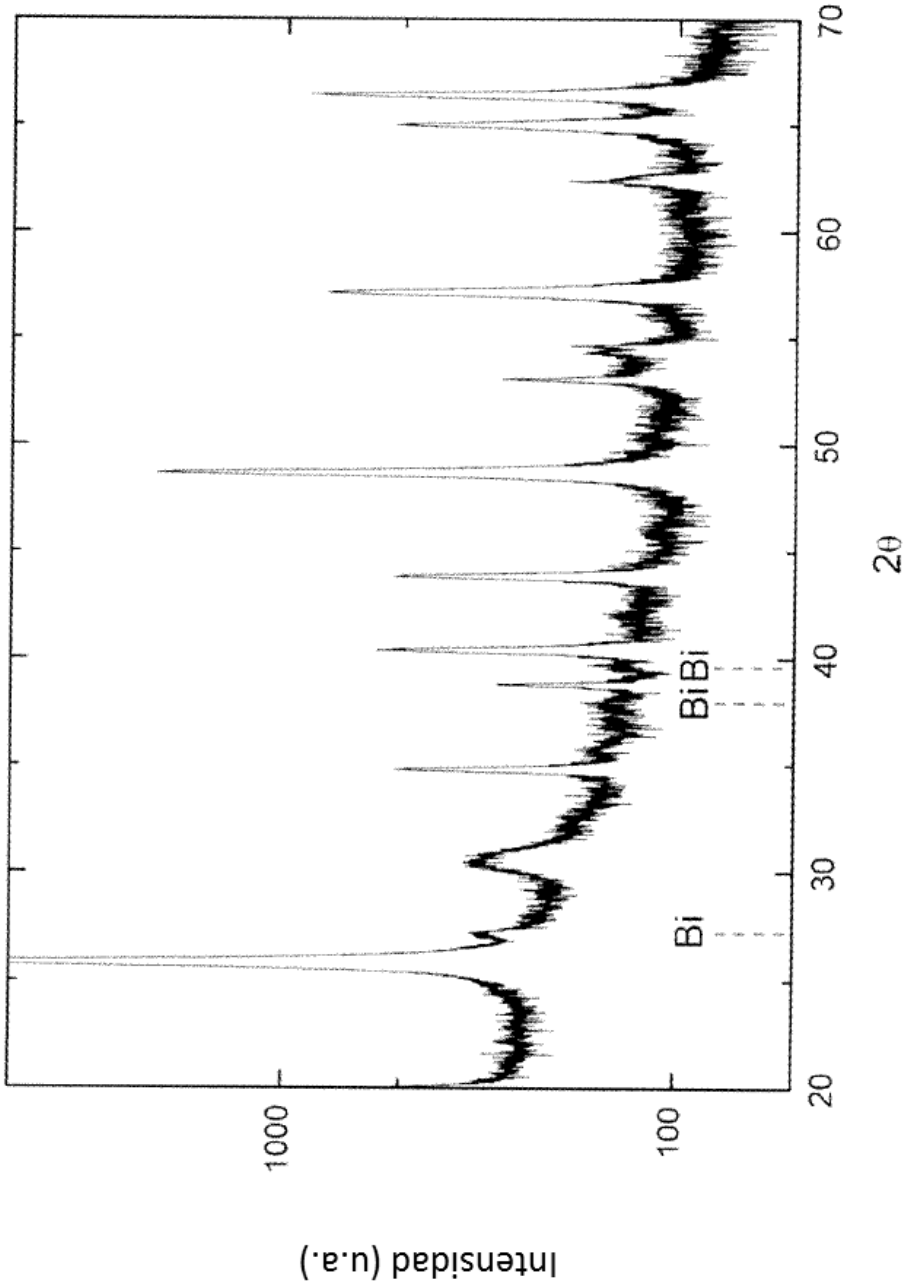
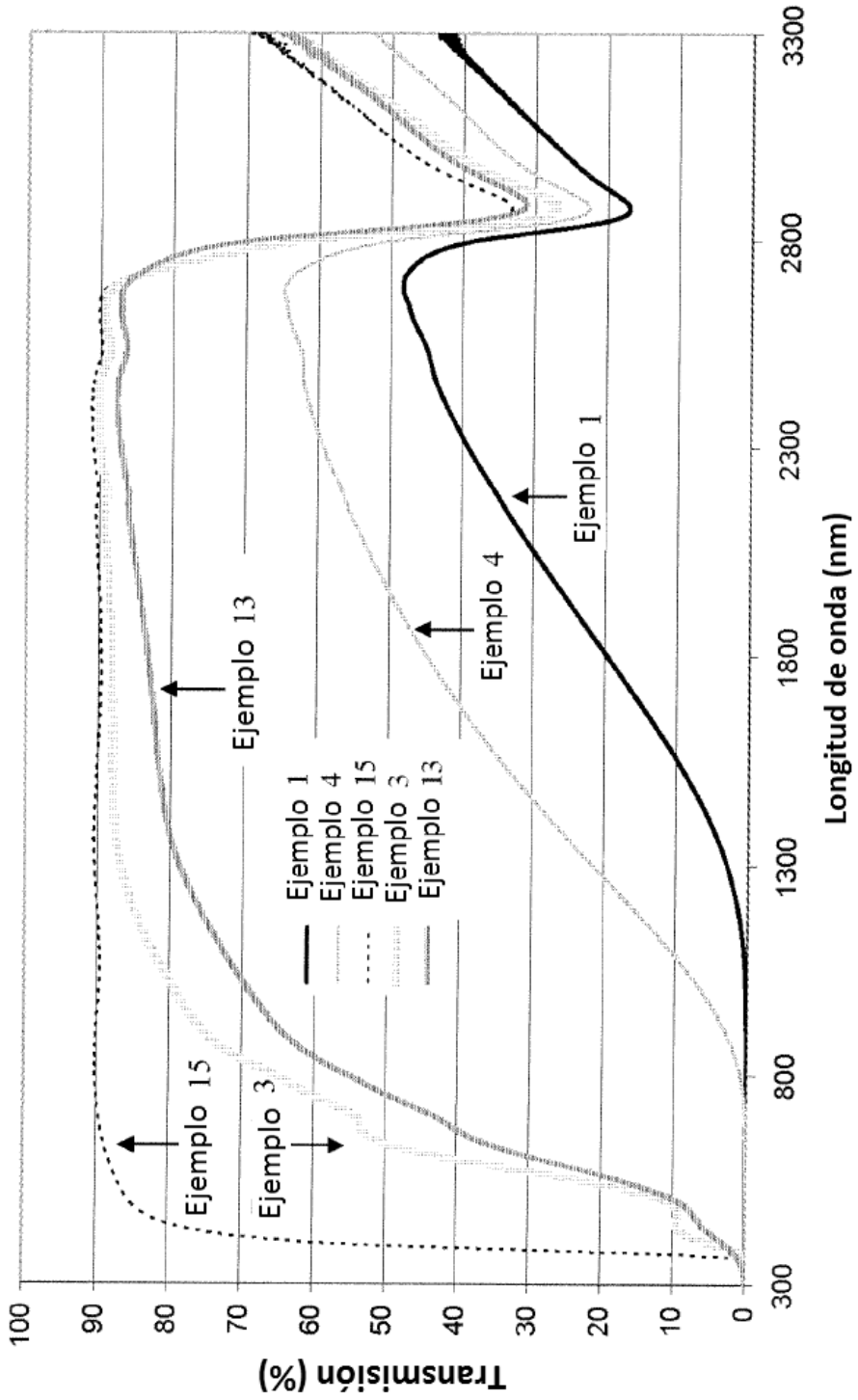


FIG. 2


Transmisión (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
300
800
1300
1800
2300
2800
3300
Longitud de onda (nm)
Ejemplo 1
Ejemplo 4
Ejemplo 15
Ejemplo 3
Ejemplo 13
Ejemplo 13
Ejemplo 4
Ejemplo 1
Ejemplo 15
Ejemplo 3