

19



329210

P - 32.376

PHN 982

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"METODO DE FABRICACION DE OBJETOS QUE CONSISTEN DE UN MATERIAL EN QUE UNA O MAS FASES CRISTALINAS EN UNA FORMA FINAMENTE DISPERSA ESTAN RODEADOS POR UNA FASE VITREA"

=====

La invención se refiere a un método de fabricación de objetos de material semicristalino, es decir material en que una o más fases cristalinas están rodeadas en la forma finamente dispersa por una fase vitrea y a
5 objetos así producidas.

Para la fabricación de esta clase de materiales, como es conocido desde hace algunos años, se parte de objetos de naturaleza completamente vitrea de los cuales se forma una masa fundida de vidrio por una técnica conocida
10 en la fabricación de vidrio, conteniendo dicha masa fundi-

19 JUL



da un número de constituyentes formadores de vidrio conocidos y, además, uno o más compuestos que actúan como núcleos para la cristalización. Estos objetos de naturaleza vítrea son subsecuentemente calentados en un rango
5 de temperatura determinado, formándose los núcleos de cristalización, después de lo cual son calentados en un rango de temperatura más alto, de modo que los núcleos crecen hasta que se alcanza el grado de cristalización deseado.

10 Es conocido un rango de composiciones de vidrio que contiene los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 y Li_2O , que puede ser hecho cristalizar de una manera controlada en presencia de uno o más catalizadores de cristalización, tales como
15 TiO_2 , P_2O_5 o P_2O_5 junto con ZrO_2 de la manera antes descrita. De acuerdo con el catalizador de cristalización elegido y el programa de temperatura elegido, pueden formarse núcleos que contienen litio, por ejemplo ortofosfato de litio (Li_3PO_4) y la fase cristalina propiamente dicha puede consistir de beta-espodumeno ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)
20 o beta-eucryptita ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

La solicitante ha encontrado que los productos semicristalinos conocidos tienen a menudo una apariencia opaca o irregular. Esto implica que los objetos de este material se mancharán fácilmente durante el uso, siendo la
25 mancha a menudo eliminada solamente con dificultad. Ciertos metales, que son más blandos que el cerámico vítreo bastante duro, pueden entregar fácilmente partículas metálicas a esta superficie.

Estas desventajas no ocurren cuando se utiliza
30 el método de acuerdo con la invención. La invención propor-



ciona la posibilidad de evitar la cristalización en una capa superficial delgada, de modo que el material permanece completamente vítreo y la superficie es muy lisa y pulida después del tratamiento térmico. La invención se caracteriza porque los objetos de vidrio formados antes de ser sometidos al proceso térmico que produce la cristalización, son calentados a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C en una atmósfera húmeda que contiene SO_2 y subsecuentemente lavados hasta que se produce una rarefacción tal del litio en una capa superficial de los objetos que esta capa superficial no muestra cristalización apreciable durante el subsiguiente tratamiento térmico.

Debido al tratamiento en una atmósfera húmeda que contiene SO_2 , iones H^+ se difunden en la superficie del vidrio, mientras que iones Li^+ se difunden hacia el exterior y se forma una capa blanca delgada que consiste de Li_2SO_3 o Li_2SO_4 sobre la superficie del vidrio. Naturalmente es necesario eliminar esta capa mediante lavado con agua o ácido diluido, dado que los iones Li^+ podrían difundirse en el material durante el tratamiento térmico, de modo que no se lograría evitar la cristalización en una capa superficial. El espesor de la capa en que deben tener lugar dichas reacciones y que permanece vítreo en el estado final usualmente es de 5 a 10 micrones. Naturalmente, también es importante que la velocidad de calentamiento del vidrio durante el programa de cristalización no sea demasiado baja, dado que de otro modo por encima de la temperatura de transformación, los iones litio podrían difundirse desde el material subyacente con un contenido de iones litio reducido hacia dicha capa, con desarro-



llo de vapor de H_2O , de modo que no se lograría el efecto deseado. Se ha encontrado que esta velocidad de calentamiento no debe ser inferior a 5°C por minuto.

5 El método de acuerdo con la invención permite convertir un objeto moldeado de vidrio a base de $Li_2O \cdot Al_2O_3$ y SiO_2 en un objeto de cerámico vítreo con una apariencia lisa de gran brillo, de modo que se evita la decoloración y el manchado de la superficie de los objetos y la limpieza pueda efectuarse muy fácilmente.

10 El material de partida para la producción de objetos de acuerdo con la invención es elegido preferiblemente dentro del siguiente rango de composición en porcentajes en peso:

	SiO	50-75
15	Al_2O	10-35
	Li_2O	2,5-10
	MgO	0-5
	ZrO_2	0,5-5
	P_2O_5	0-5
20	TiO_2	0-1,3
	ZnO	0-5,5

Debería mencionarse que el tratamiento de objetos de vidrio a una temperatura elevada en una atmósfera que contiene SO_2 , durante el cual son intercambiados iones alcalinos desde una capa superficial del vidrio por iones H^+ ya es conocido. Es conocido por ejemplo que mediante tal tratamiento de una clase determinada de vidrio que contiene Na_2O , Al_2O_3 y SiO_2 puede producirse en la superficie una capa sometida a un esfuerzo de presión, de modo que es substancialmente aumentada la resistencia del



vidrio. Esto es válido solamente para un rango determinado de composiciones del vidrio, dado que es necesario, a fin de obtener una capa bajo esfuerzo de compresión, que el vidrio obtenido en una capa superficial del vidrio de partida por el intercambio de iones Na^+ por iones H^+ , debería tener un coeficiente de expansión térmica menor que el vidrio de partida mismo.

Además es conocido tratar de esta manera el lado interno de una envoltura de una fuente luminosa luminescente de modo que el material luminescente se adhiere más fuertemente al vidrio.

La invención será descripta a continuación más detalladamente con referencia a tres ejemplos representativos. 1.- Objetos prensados de vidrio de la siguiente composición en por ciento en peso:

	SiO_2	71,8
	Al_2O_3	12,7
	Li_2O	6,3
	MgO	2,7
20	P_2O_5	4,6
	ZrO_2	1,5
	B_2O_3	0,4

son calentados durante 25 minutos a una temperatura de 600°C en una atmósfera húmeda que contiene 0,2% en volumen de SO_2 .

Después de enfriamiento los objetos son cuidadosamente lavados en agua corriente.

Luego son calentados a una velocidad de 5°C por minuto a una temperatura de 580°C , mantenidos a esta temperatura durante tres horas, luego calentados a una tempe-



ratura de 740°C, a la que son mantenidos durante dos horas luego calentados a 900°C durante otras cuatro horas y finalmente enfriados en aire hasta la temperatura ambiente.

Los objetos se vuelven así semicristalinos con
5 excepción de una superficie de 5 a 8 micrones. La apariencia de los objetos es notablemente lisa y brillante.

2.- Objetos prensados de la siguiente composición en porcentaje en peso:

	SiO ₂	55,8
10	Al ₂ O ₃	29,1
	Li ₂ O	4,4
	MgO	2,6
	P ₂ O ₅	4,2
	ZrO ₂	3,7
15	Na ₂ O	0,2

son calentados durante 90 minutos a una temperatura de 600°C en una atmósfera húmeda que contiene 0,2% en volumen de SO₂ y cuidadosamente lavados en agua corriente después de enfriamiento. Luego son calentados a una velocidad de 5°C/min a una temperatura de 730°C durante una hora y media y luego calentados a una temperatura de 1120°C durante tres horas y finalmente enfriados en aire a temperatura ambiente. La apariencia de estos objetos es de la misma calidad que la de aquellos obtenidos por el método descrito en el Ejemplo I.
25

3.- Un resultado similar es obtenido partiendo de objetos prensados de la siguiente composición en porcentaje en peso:

	SiO ₂	54,1
30	Al ₂ O ₃	28,2



	Li ₂ O	4,3
	MgO	0,8
	ZnO	3,5
	P ₂ O ₅	4,1
5	ZrO ₂	3,6
	TiO	1,2
	Na ₂ O	0,2

El tratamiento a 600°C en una atmósfera húmeda que contiene 0,2% en volumen de SO₂ es realizado durante 75 minutos y el restante tratamiento es similar al del Ejemplo 2.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 21 de julio de 1965, bajo el Nº 65-09403, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Método de fabricación de objetos que consistan de un material en que una o más fases cristalinas en una forma finamente dispersa están rodeados por una fase vítrea, en que primero son formados los objetos de una masa fundida de vidrio de acuerdo con un método cono-



cido en la fabricación de vidrio, conteniendo dicha masa fundida los constituyentes Li_2O , Al_2O_3 y SiO_2 y además al menos un catalizador de cristalización, después de lo cual los objetos de vidrio así formados son calentados en un rango de temperatura en que se forman núcleos de cristalización y finalmente en un rango de temperatura en que las fases cristalinas crecen hasta que es alcanzado el grado deseado de cristalización, caracterizado porque los objetos de vidrio formados, antes de ser sometidos al programa térmico productos de cristalización, son calentados a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C en una atmósfera húmeda que contiene ZnO_2 y luego son lavados hasta que es alcanzada una rarefacción tal de litio en una capa superficial del objeto, que dicha capa superficial ya se exhibe cristalización durante el subsiguiente tratamiento térmico.

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de los objetos está comprendida dentro del siguiente rango de composiciones en porcentaje en peso: SiO_2 50-75 Al_2O_3 10-35 Li_2O 2,5-10 MgO 0-5 ZnO_2 0,5-5 P_2O_5 0-5 TiO_2 0,-1,8 ZnO 0-5,5

3.- Método de fabricación de objetos que consisten de un material en que una o más fases cristalinas en una forma finamente dispersa están rodeados por una fase vitrea.

19 JUL 1966

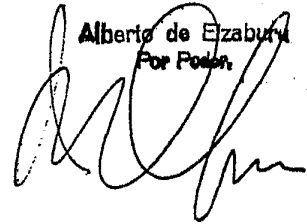
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUL 1966

P. A.

Alberto de Ezaburu
Por FODA



EPD/.

