



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	456.087	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		18-2-77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 04589	19-2-76	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C03C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VITROCERAMICAS TRANSPARENTES SENSIBLEMENTE INCOLORAS		
71 SOLICITANTE (S)		
CORNING GLASS WORKS		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Corning, Comté de Steuben - New York, Estados Unidos		
72 INVENTOR (ES)		
Marius Charles Boitel y Serge André Maurice Renault, ambos de nacionalidad francesa		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1 La presente invención se refiere a la decoloración de vitrocerámicas, y en particular a un medio para decolorar los vitrocerámicas transparentes que contienen dióxido de titanio.

5 Se sabe que numerosas composiciones vitreas pueden proporcionar, después de un tratamiento térmico bien escogido, una vitrocerámica transparente. A título de ejemplos, un cierto número de estas composiciones se describen en las patentes francesas 1.221.174 y 1.562.377. Estas vitrocerámicas transparentes están constituidas por una matriz que permanece vítrea revistiendo cristales muy pequeños. Según 10 la composición del vidrio y el tratamiento térmico, estos cristales pueden ser cristales mixtos que tienen la estructura del cuarzo β (o cristales mixtos de eucryptita β), del espodumeno, espinela de zinc, celsiana, titanato de aluminio, zirconio, rutilo y otros. 15

 En estas vitrocerámicas transparentes se encuentra frecuentemente un cierto contenido en óxido de titanio, jugando este óxido un papel de primer plano en la formación 20 de los núcleos cristalinos que son necesarios para obtener las estructuras cristalinas deseadas. El óxido de titanio presenta el inconveniente de conferir, a las vitrocerámicas transparentes que lo contienen, un matiz ámbar el cual puede juzgarse insatisfactorio para ciertas aplicaciones. Por ejemplo, para la fabricación de artículos de vajilla tales como 25 cazuelas, jarras, etc...el color ámbar del material puede modificar desagradablemente la percepción del color de los alimentos y bebidas contenidas en el recipiente. En este tipo de artículos, el problema se ha hecho particularmente agudo por el hecho de que las presiones de coste de produc- 30

1 ción conducen a utilizar materias primas impuras, que con-
tienen una cierta cantidad de óxido de hierro, y que la in-
teracción de los dos óxidos, el de hierro y titanio, agrava
aún la coloración ámbar de la vitrocerámica.

5 Se han propuesto algunas composiciones para evitar
este color mediante la eliminación de TiO_2 o por reducción
de su contenido a un valor muy bajo. Estas son por ejemplo,
las vitrocerámicas descritas en las patentes francesas
1.337.180 y 1.421.662. Estas soluciones no son completamente
10 satisfactorias pues la sustitución de TiO_2 por otros óxidos,
tales como ZrO_2 , se realiza en detrimento de las condiciones
de fabricación: fusibilidad, formación, duración de la cera-
mización, o en detrimento de ciertas propiedades interesan-
tes del material: bajo coeficiente de dilatación térmica,
15 escasa difusión de la luz, etc.. Esto muestra el interés que
existe por neutralizar la coloración procedente de TiO_2 .

En la tecnología del vidrio, es sabido que se puede
neutralizar una coloración involuntaria, procedente de un_a
impureza, con ayuda de un colorante que produce en el vidrio
20 un color complementario.

A título de ejemplo, el tinte amarillento que produ-
ciría, en el cristal al plomo, el óxido de hierro contenido
a título de impureza en las materias primas, se neutraliza
por un contenido apropiado de óxidos de cobalto y de níquel.
25 Como resultado, se produce, una absorción mayor de la luz,
pero esta absorción se equilibra de forma que constituya un
tinte neutro, que prácticamente no es perceptible a la vista.

La patente francesa 1.474.728 que describe un cierto
número de vitrocerámicas coloreadas, transparentes u opacas,
30 muestra que los óxidos colorantes habituales de la tecnolo-

1 gía vidriera proporcionan unos colores inesperados en las
vitrocerámicas. Ello deja prever que los óxidos utilizados
para descolorear los vidrios no proporcionaran el efecto
de descoloración habitual cuando se utilicen en vitrocerá-
5 micas.

 Esto se ha comprobado con vitrocerámicas transparen-
tes constituidas por cristales mixtos de tipo cuarzo β con
unas composiciones contenidas dentro del ámbito dado a
continuación:

10 SiO₂ : del 60 al 70% Li₂O \mp del 3 al 4%
 Al₂O₃: del 15 al 25% TiO₂ : del 2 al 6%

 y cuyas materias primas aportaban aproximadamente 500 partes
por millón de Fe₂O₃. El vidrio antes de la ceramización
podía hacerse incoloro con una cualquiera de las tres adi-
15 ciones siguientes; en peso%:

 Adición No. 1 : 0,0025 a 0,005% de CoO

 Adición No. 2 : 0,25 a 0,50% de SeO₃Zn

 Adición No. 3 : 0,0025% de CoO + 0,010% de CuO

 Sin embargo, después de la ceramización, las adi-
20 ciones No. 1 y 3 proporcionan diversos matices de púrpura
què pueden oscilar del rosa al marrón, mientras que la adi-
ción No. 2 no oculta prácticamente el tinte ámbar habitual
de los vidrios al titanio.

 Asi, ninguno de los colorantes habituales, princi-
25 palmente el Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V, no proporcionan después
de la ceramización un tinte capaz de ocultar el tinte pro-
cedente de los óxidos de titanio y de hierro.

 Existe pues la necesidad para un procedimiento que
30 permita neutralizar el tinte conferido a las vitrocerámicas
por los óxidos de titanio y de hierro. La presente invención

1 trata de satisfacer esta necesidad.

5 El invento se refiere a un procedimiento de obtención de vitrocerámicas transparentes sensiblemente incoloras a partir de una composición de vitrocerámica que contiene dióxido de titanio en una proporción superior al 0,50 % en peso y, eventualmente, óxido férrico, que proporcionaría normalmente vitrocerámicas coloreadas, caracterizado por que se incorpora a la composición una proporción adecuada de óxido de neodima.

10 La proporción de óxido de neodima a incorporar variará con la composición particular de la vitrocerámica, en particular con los contenidos en TiO_2 y Fe_2O_3 presentes en la composición. Ensayos con distintas proporciones añadidas de óxido de neodima deberán efectuarse para cada composición particular, por ejemplo de la forma indicada a propósito de los ejemplos ilustrativos dados a continuación. Por lo general, una proporción añadida demasiado pequeña de óxido de neodima conducirá a la obtención de vitrocerámicas de tinte amarillo, mientras que una proporción añadida demasiado fuerte conducirá a la obtención de vitrocerámicas de tinte azul-violeta.

20 Lo más corriente, igualmente, la proporción de óxido de neodima a incorporar se encontrará comprendida entre 0,03% y 0,75% en peso, aunque proporciones superiores al 0,75% puedan revelarse necesarias en algunos casos.

30 La invención se refiere igualmente a las vitrocerámicas transparentes sensiblemente incoloras cuya composición contiene, sobre la base de los óxidos y como se ha calculado por la carga de partida, por lo menos 0,50% en peso de dióxido de titanio y, eventualmente, óxido férrico,

1 caracterizadas porque la mencionada composición contiene
además, una proporción de óxido de neodima apropiada para
hacer la vitrocerámica sensiblemente incolora.

5 Los ejemplos no limitativos siguientes se dan con
miras a facilitar la ilustración de la presente invención
y hacerla comprender mejor. En los dibujos:

10 - La figura 1 es un gráfico que muestra las curvas
de transmisión de la luz (en %) en función a la longitud
de onda de un vidrio de base para vitrocerámicas sin aditi-
vo (curva 1), con adición de óxido de cobalto (curva 2), y
con adición de óxido de neodima (curva 3); siendo el espe-
sor del vidrio de base de 4 mm.

15 - La figura 2 es un gráfico similar al del de la fi-
gura 1, pero después de la ceramización de los vidrios de
base.

EJEMPLO 1:

A) El vidrio utilizado tiene la composición siguiente, en
porcentaje ponderal:

20 SiO_2 : 60 TiO_2 : 6
 Al_2O_3 : 24 Fe_2O_3 : 0,02
 Li_2O : 3,5 P_2O_5 : 4

25 Este vidrio funde a 1600°C durante 24 horas en un
crisol de 1 litro de sílice para evitar toda influencia que
podría tener sobre el tinte un crisol de platino rodiado.
Su color se caracteriza por la curva de transmisión No. 1
de la figura 1; el mismo puede designarse como amarillo muy
pálido. Una muestra de este vidrio se transforma en una vi-
trocerámica transparente conteniendo una proporción muy
elevada, del orden del 90%, de cristales mixtos del tipo
30 de cuarzo β , con ayuda de un tratamiento térmico de 2 horas

1 a 870°C. El color de esta vitrocerámica se caracteriza por la curva No. 1 de la figura 2: su aspecto es ámbar.

5 B) La misma composición de vidrio de base se funde con la adición de 0,004% de óxido de cobalto CoO. Los colores antes y después de la ceramización se caracterizan por las curvas No. 2 de las figuras 1 y 2, respectivamente. A la vista la muestra parece incolora antes de la ceramización y púrpura después de la ceramización. Comparando las curvas No 2 de las figuras 1 y 2, se observa una fuerte modificación de forma en el transcurso de la ceramización. Mientras que a 0,65 micras se conserva la transmisión, a 10 0,50 micras baja a aproximadamente el 10%, lo cual explica la evolución del tinte.

15 C) La misma composición de vidrio de base se funde con la adición del 0,3% de óxido de neodima, Nd_2O_3 . Los colores antes y después de la ceramización, se caracterizan por las curvas No 3 de las figuras 1 y 2, respectivamente. A la vista, la muestra parece incolora antes y después de la ceramización. Comparando las curvas No. 3 de las figuras 20 1 y 2, se observa la pequeña modificación de las bandas de absorción de Nd_2O_3 en el transcurso de la ceramización a diferencia del caso anterior. El coeficiente de dilatación térmica de esta vitrocerámica es inferior a $15 \times 10^{-7} / ^\circ K$.

25 El fenómeno, aprovechado por la invención descrita anteriormente para decolorar las vitrocerámicas transparentes que contienen óxido de titanio, no está aun bien dilucidado. Sin embargo, sin tratar de limitar la presente invención a una teoría cualquiera, la Firma solicitante propone 30 ne dos hipótesis. La primera hipótesis consiste en atribuir

1 a la estabilidad de la absorción de la luz de los óxidos
de tierras raras con la estabilidad de su valencia y su
coordinación en el vidrio, a diferencia de otros óxidos co-
5 lorantes, que cambian fácilmente de valencia y de coordi-
nación en función a su medio. La segunda hipótesis consis-
te en atribuir la estabilidad de la absorción de los óxidos
de tierras raras a la radiación iónica del ión metálico.
En efecto, los demás metales utilizados en el pasado para
colorear o descolorear los vidrios tienen unas radiaciones
10 iónicas inferiores a 0,9 Angström, lo cual les permite,
teóricamente, sustituir al litio en los cristales mixtos
de tipo de cuarzo β ; se puede admitir que el hecho de co-
rresponder a este cristal modifica su estructura electró-
nica y, por ello mismo, su absorción. Por el contrario, la
15 radiación iónica del neodima, es igual a 1,04 Å, lo cual
obligaría a permanecer en la matriz vídriosa, donde conser-
varía las mismas propiedades que en los vidrios.

EJEMPLO 2:

20 Este ejemplo ilustra el modo de determinar experi-
mentalmente la proporción de óxido de neodima a incorporar
en una composición de vitrocerámica transparente con el fin
de obtener una vitrocerámica incolora.

25 Se prepara, de acuerdo con un modo operatorio similar
al del ejemplo 1, una serie de vitrocerámicas que tienen
las composiciones de base A, B, C y D indicadas en la tabla
1 y que contiene diversas proporciones de Fe_2O_3 y Nd_2O_3 .
Los colores obtenidos antes y después de la ceramización se
indican igualmente en la tabla dada a continuación.

30 Por la tabla dada a continuación, se puede apreciar
que las vitrocerámicas con la composición de base A con el

1 3% de TiO_2 pueden ser descoloreadas por incorporación de 0,20%
de Nd_2O_3 cuando contienen 140 ppm de Fe_2O_3 (ensayo No. 3) y
por incorporación de aproximadamente el 0,35% de Nd_2O_3 cuando
5 contienen 380 ppm de Fe_2O_3 (como se ha determinado por
interpolación entre los ensayos No. 8 y 9).

Las vitrocerámicas que tienen la composición de base
B con el 1,8% de TiO_2 pueden ser descoloreadas por incorpo-
ración del 0,15% de Nd_2O_3 cuando contienen 100 ppm de Fe_2O_3
(ensayo No. 14) y por incorporación del 0,25% de Nd_2O_3 cuando
10 contienen 350 ppm de Fe_2O_3 (ensayo No. 19). Las vitroce-
rámicas que tienen la composición de base C con el 6% de
 TiO_2 y con un contenido en P_2O_5 relativamente elevado pueden
ser descoloreadas por incorporación de aproximadamente el
0,40% de Nd_2O_3 cuando contienen 160 ppm de Fe_2O_3 (como se ha
15 determinado por interpolación entre los ensayos No. 22 y 23).

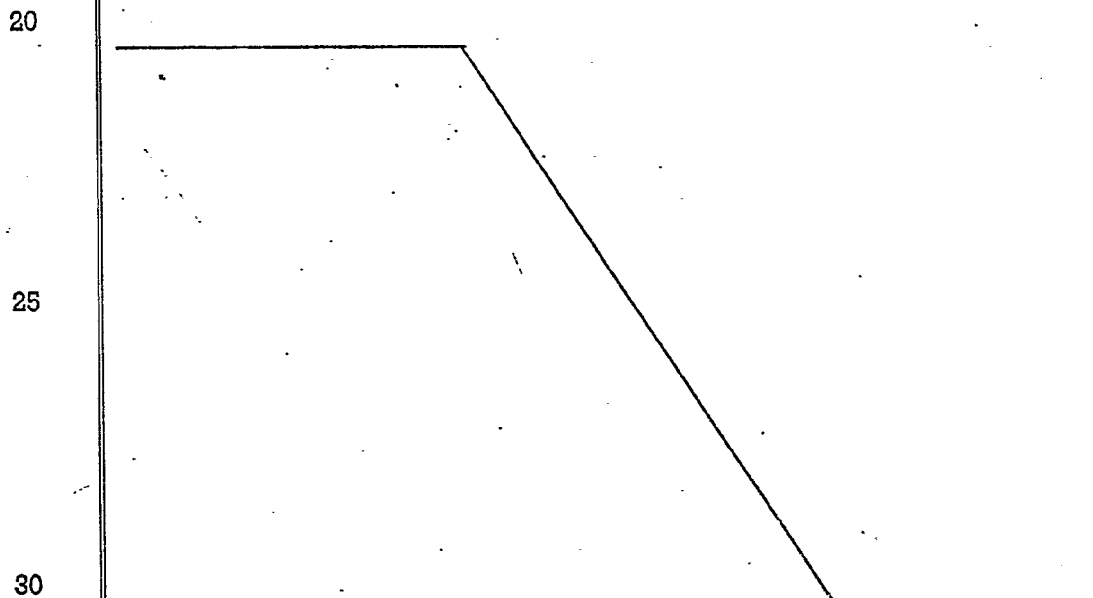
Las vitrocerámicas que tienen la composición de base D con
el 4,0% de TiO_2 y con un contenido en P_2O_5 relativamente
elevado pueden ser descoloreadas por incorporación del 0,25%
de Nd_2O_3 cuando contienen 160 ppm de Fe_2O_3 (ensayo No. 25)
20 y por incorporación del 0,32% de Nd_2O_3 cuando contienen 440
ppm de Fe_2O_3 (como se ha determinado por interpolación entre
los ensayos No. 27 y 28).

Como se puede apreciar por estos resultados, la pro-
porción de óxido de neodima a incorporar a la composición de
25 base para obtener una vitrocerámica transparente incolora,
varia con el contenido en dióxido de titanio, con el conte-
nido en óxido de hierro (presente a título de impurezas en
las materias primas o materias refractarias utilizadas en el
equipo de fabricación de vitrocerámicas) y con la composición
30 de base de la vitrocerámica. En la práctica, no es por con-

1 siguiente posible, prever que proporción de Nd_2O_3 será pre-
ciso añadir a una composición vitrocerámica para obtener
una vitrocerámica incolora. Por lo general será pues necesari-
o proceder a la preparación de una serie de composiciones
5 que contienen proporciones crecientes del aditivo Nd_2O_3 para
poder determinar bien sea directamente a partir de los re-
sultados obtenidos, o por interpolación de estos, la canti-
dad apropiada de óxido de neodima a incorporar para obtener
el efecto de descoloración buscado.

10 Se entiende que el efecto de descoloración podría
obtenerse con composiciones de vitrocerámicas distintas de
las específicamente descritas en los ejemplos y que la in-
vención no se limita a estas composiciones particulares.

15 De forma general, el invento es aplicable a todas
las composiciones de vitrocerámicas transparentes que con-
tienen dióxido de titanio y, llegado el caso, otras materias
colorantes tales como Fe_2O_3 , ya sean estas materias de pro-
cedencia accidental o introducidas voluntariamente para me-
jorar ciertas propiedades vitrocerámicas.



T A B L A

	Composición de base, % en peso	Contenido en Fe ₂ O ₃ ppm	% de Nd ₂ O ₃	Ensayo No.	Color antes de la ceramización	Color después de la ceramización.	
	A			0	1	amarillo	Amarillo
5	SiO ₂	69,4	140	0,1	2	amarillo pálido	Amarillo.
	Al ₂ O ₃	18,7		0,2	3	incolora	incolora
	Li ₂ O	3,5		0,3	4	del violeta muy pálido al rosa.	del violeta muy pálido al rosa muy pálido
	MgO	1,8					
	BaO ZnO	0,8					
10	TiO ₂	3,0		1,0	5	violeta pálido	violeta pálido
	ZrO ₂	2,0		0	6	amarillo	amarillo oscuro
	P ₂ O ₅	-		0,2	7	amarillo	amarillo
15	As ₂ O ₃	0,8	380	0,3	8	amarillo muy pálido	amarillo muy pálido
				0,4	9	incolora al rosa muy pálido	incolora al rosa muy pálido
20				1,0	10	Violeta pálido	violeta pálido
	B						
	SiO ₂	62,0		0	11	Amarillo claro	Amarillo claro
25	Al ₂ O ₃	21,3		0,05	12	Amarillo claro	Amarillo claro
	Li ₂ O MgO	2,7 1,0	100	0,1	13	Amarillo muy claro	Amarillo muy claro
	BaO	1,3		0,15	14	incolora	incolora
30	CaO ZnO	0,5 6,0		0,30	15	violeta pálido	violeta pálido

T A B L A (Continuación)

	Composición de base, % en peso	Contenido en Fe ₂ O ₃ ppm.	% de Nd ₂ O ₃	Ensayo No.	Color antes de la ceramización.	Color después de la ceramización.
	B					
5	TiO ₂ ZrO ₂	1,8 2,0	350	0 16	amarillo	amarillo más oscuro
	P ₂ O ₅	0,7		0,1 17	amarillo claro	Amarillo claro
	As ₂ O ₃	0,7				
			350	0,2 18	amarillo muy claro	amarillo claro
10				0,25 19	incoloro	incoloro
				0,40 20	violeta pálido	violeta pálido
	C					
	SiO ₂	61,0	160	0 21	amarillo	amarillo
15	Al ₂ O ₃	23,0		0,35 22	incolora	de amarillo muy pálido a incolora
	Li ₂ O	3,5				
	MgO	0,1		0,5 23	violeta pálido	violeta pálido
	ZnO	0,3				
	TiO ₂	6,0				
	ZrO ₂	1,5				
20	P ₂ O ₅	4,0				
	As ₂ O ₃	0,6				
	D					
	SiO ₂	61,2		0 24	amarillo pálido	amarillo
	Al ₂ O ₃	24,0				
	Li ₂ O	3,4	160	0,25 25	incolora	incolora
25	MgO	-		0,35 26	violeta pálido	violeta pálido
	ZnO	0,5				
	TiO ₂	4,0		0,25 27	amarillo pálido	amarillo pálido
	ZrO ₂	2,0	440	0,35 28	incolora	incolora a violeta muy pálido
30	P ₂ O ₅	4,2		0,50 29	violeta pálido	violeta pálido
	As ₂ O ₃	0,7				

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Mejoras introducidas en el procedimiento de fabricación de vitrocerámicas transparentes sensiblemente incoloras, según el cual se funde una composición de vidrio ceramizable que contiene dióxido de titanio en una proporción superior al 0,50% en peso y, eventualmente, óxido de hierro, luego se transforma el vidrio obtenido en una vitrocerámica mediante un tratamiento térmico conocido en si, ca
10 racterizadas las mejoras porque se incorpora a la indicada composición de vidrio ceramizable una cantidad decolorante comprendida entre 0,03 y 0,75% en peso de óxido de neodima.

15 2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas vitrocerámicas contienen una proporción muy elevada de cristales mixtos del tipo de cuarzo β y tienen un coeficiente de dilatación térmico inferior a $15 \times 10^{-7}/^{\circ} K$.

20 3.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE VITROCERAMICAS TRANSPARENTES SENSIBLEMENTE INCOLORAS.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 18 de febrero de 1.977
BERNARDO UNGRIA

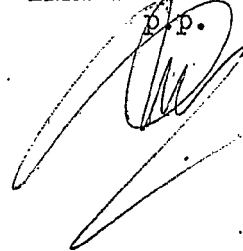
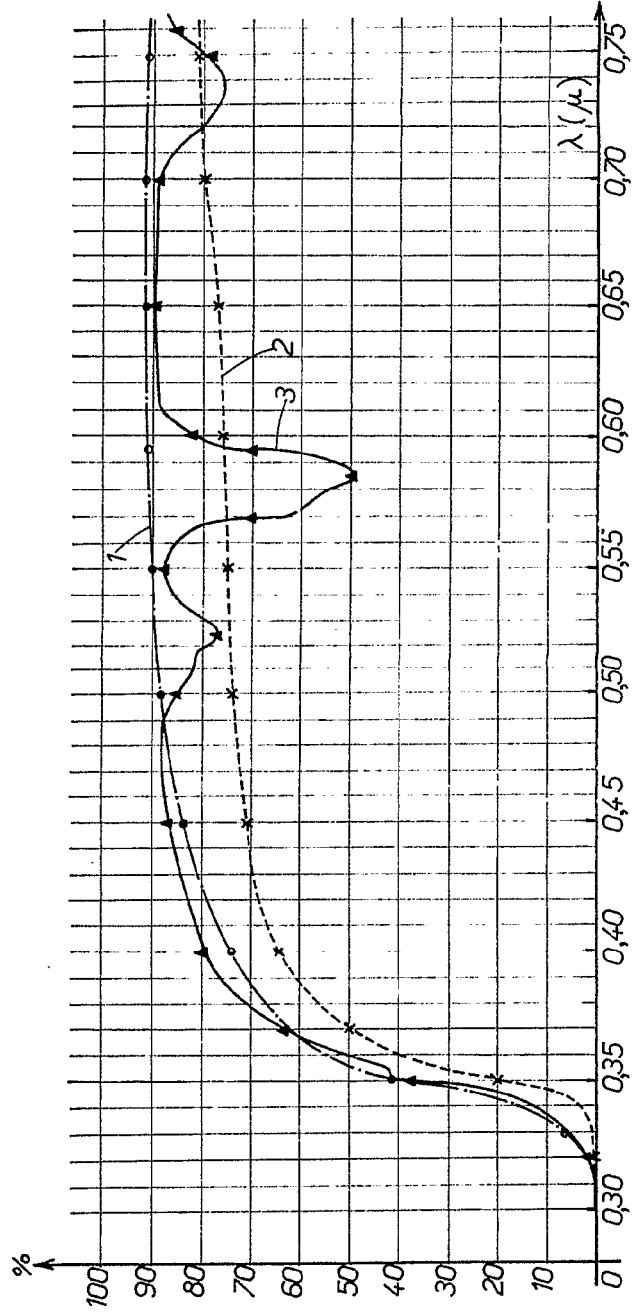
D.P.


FIG.:1



ESCALA VARIABLE
Madrid, 18 de Febrero de 1977
BERNARDO UNGRIA
P.P.

FIG.: 1

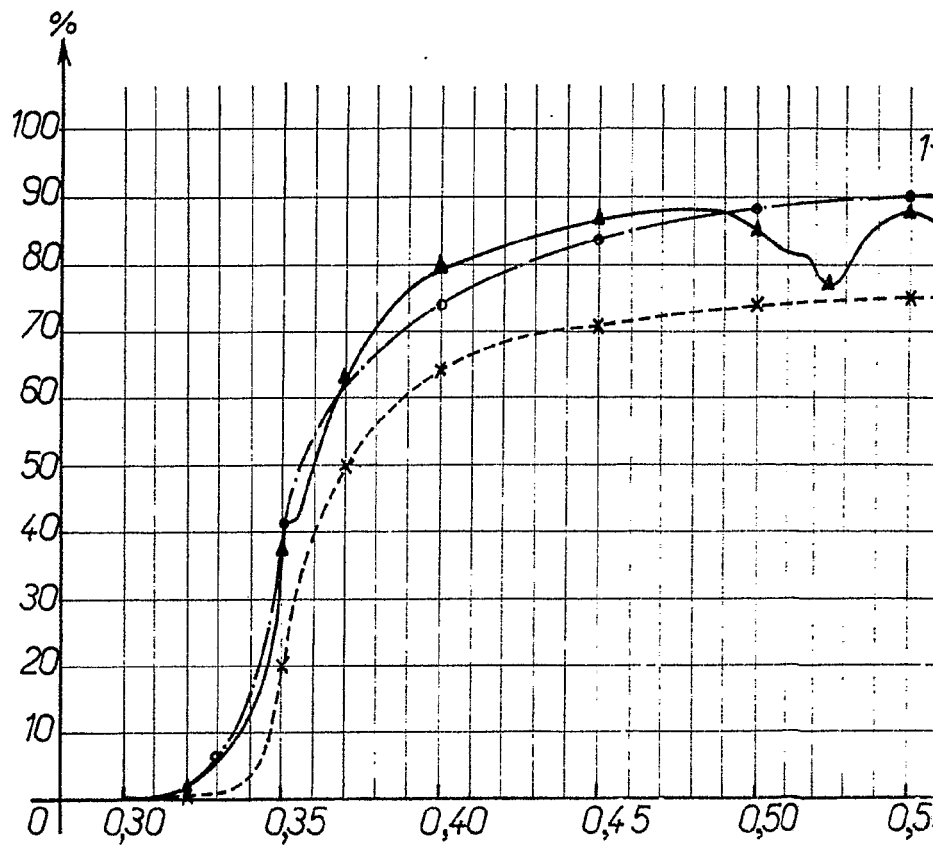
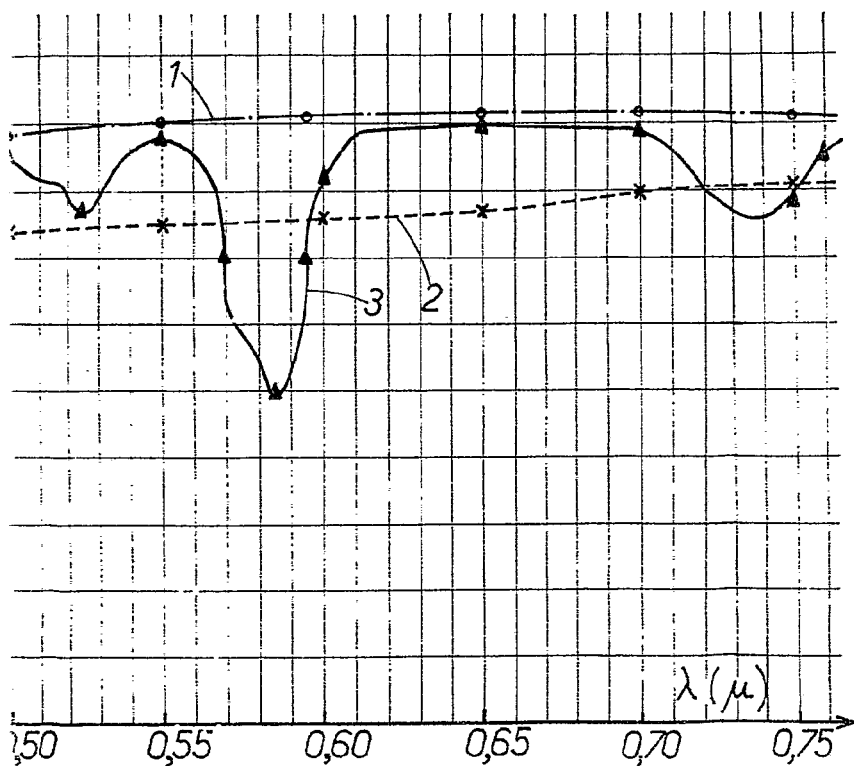


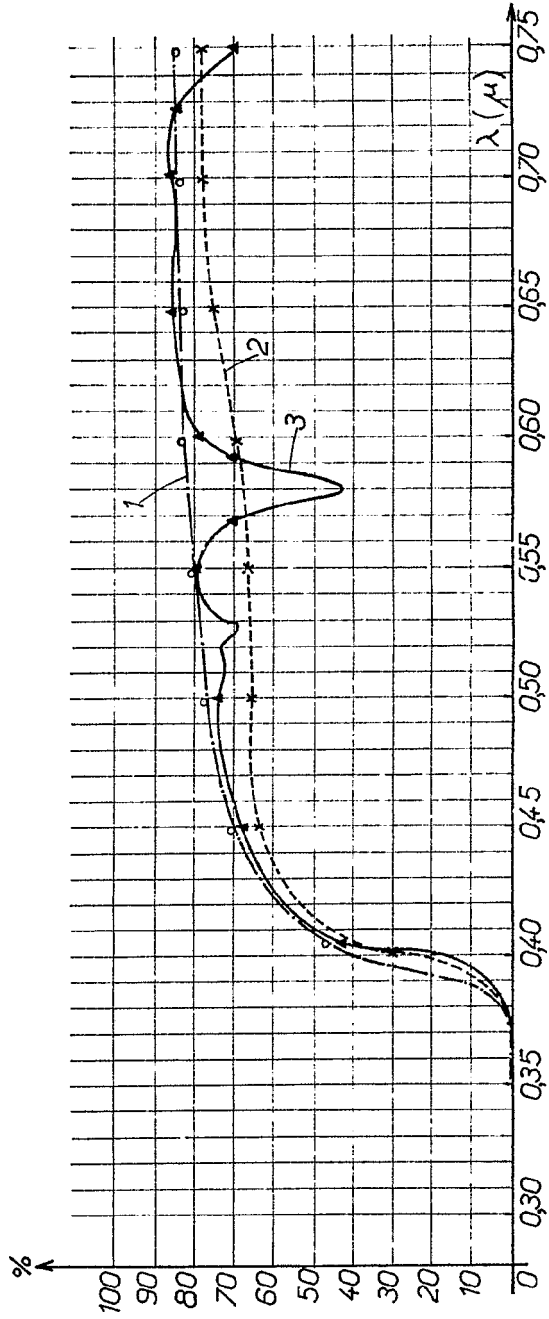
FIG.:1



ESCALA VARIABLE
Madrid, 18 de Febrero de 1977
BERNARDO UNGRIA
p.p.

[Handwritten signature]

FIG.:2



ESCALA VARIABLE
Madrid, 18 de febrero de 1977
BERNARDO UNGRIA
p.p.

FIG.:2

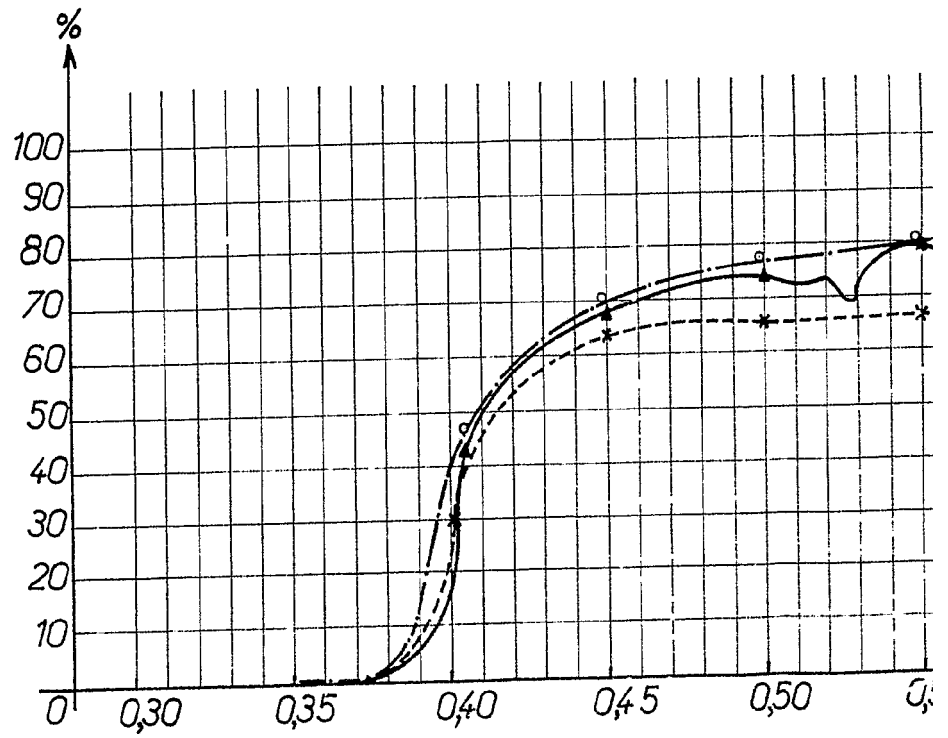
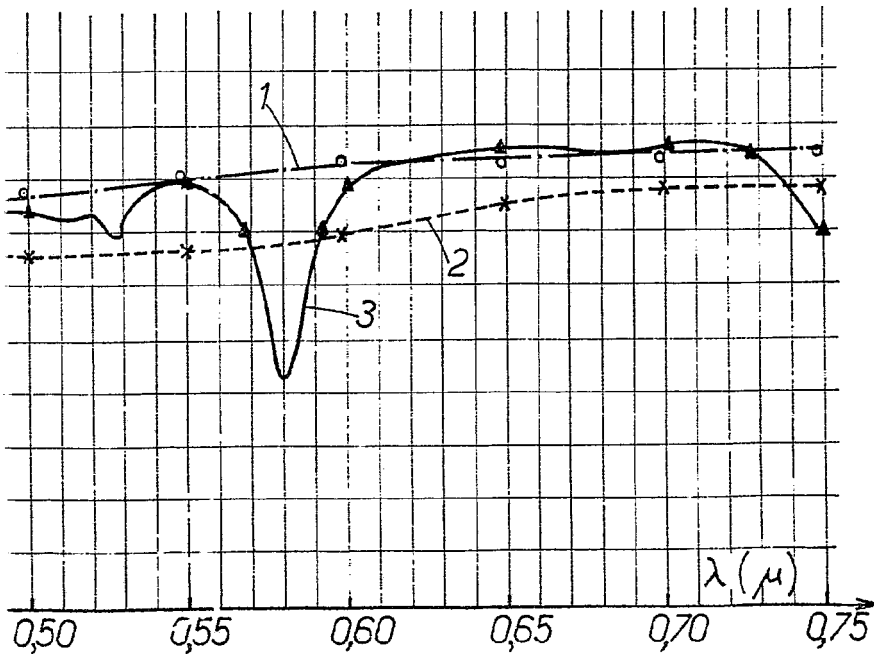


FIG.:2



ESCALA VARIABLE
Madrid, 18 de febrero de 1977
BERNARDO UNGRIA
p.p.