

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-523446

(P2004-523446A)

(43) 公表日 平成16年8月5日(2004.8.5)

| | | |
|----------------------------|-------------------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C03C 10/14 | C03C 10/14 | 3 L O 8 6 |
| F24C 7/02 | F24C 7/02 5 2 1 B | 4 G O 6 2 |
| F24C 15/04 | F24C 15/04 A | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 78 頁)

| | | | |
|---------------|--|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2002-521157 (P2002-521157) | (71) 出願人 | 390032414 カールツァイスースチフツング CARL-ZEISS-STIFTUNG ドイツ連邦共和国ハイデンハイム アン デア プレンツ (番地なし) |
| (86) (22) 出願日 | 平成12年8月24日 (2000.8.24) | (74) 代理人 | 100061815 弁理士 矢野 敏雄 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成15年2月21日 (2003.2.21) | (74) 代理人 | 100094798 弁理士 山崎 利臣 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2000/008248 | (74) 代理人 | 100099483 弁理士 久野 琢也 |
| (87) 国際公開番号 | W02002/016279 | (74) 代理人 | 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト |
| (87) 国際公開日 | 平成14年2月28日 (2002.2.28) | | |
| (81) 指定国 | EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, JP, US | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化バナジウムを使用することにより暗色化された透明ガラスセラミック

(57) 【要約】

本発明は、酸化バナジウムの添加により暗色化できる透明ガラスセラミックに関し、前記ガラスセラミックは主要結晶相として高温石英混合結晶を含有する。本発明は、さらに前記ガラスセラミックの製法およびその種々の使用に関する。本発明の透明ガラスセラミックは、主要結晶相として高温石英混合結晶を含有し、酸化バナジウムの添加により暗色化でき、そのガラスセラミックが不可避の痕跡量を除いて、化学調質剤である酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを含有しないことを特徴とする。暗色化ガラスセラミックはさらに、4 mm厚のガラスセラミックにおいて、可視範囲で < 5%の光透過率を示し、1600 nmで65%を上回るIR透過率を示すことを特徴とする。前記透過因子は、着色剤である酸化バナジウムと少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体および/または気体の還元剤とを組み合わせることにより調節される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化バナジウムの添加により暗色化でき、主要結晶相として高温石英混晶を含有し、不可避の痕跡量を除いて化学調質剤である酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを含有しない透明ガラスセラミックおよび4mm厚のガラスセラミックにおいて可視範囲で < 5% の光透過率を有し、1600nmで65%を上回るIR透過率を示し、この透過が、着色酸化物である酸化バナジウムと少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体および/または気体還元剤とを組み合わせることにより達成されることを特徴とする、暗色化ガラスセラミック。

【請求項 2】

透明で無着色のガラスセラミックが > 80% の可視範囲の光透過率を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のガラスセラミック。

【請求項 3】

着色酸化物である酸化バナジウムと少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体または気体還元剤とを組み合わせることにより暗色化されたガラスセラミックが、4mm厚のガラスセラミックにおいて、可視範囲で < 2.5% の光透過率を有し、1600nmで70%を上回るIR透過率を示すことを特徴とする、請求項 1 に記載のガラスセラミック。

【請求項 4】

少ない気泡数を達成するために、少なくとも1種の任意の化学的調質剤、例えばSnO₂、CeO₂、スルフェート化合物、またはクロライド化合物をガラス溶融物へ添加しかつ/またはガラス溶融物を例えば減圧および/または高温により物理的に調質することを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 5】

透明ガラスセラミックがV₂O₅を含有しないのに対して、以下の組成(質量%、酸化物に対して)：

| | | |
|--|-----------|----|
| Li ₂ O | 2.5 ~ 5.5 | |
| Na ₂ O | 0 ~ 3.0 | |
| K ₂ O | 0 ~ 3.0 | |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0 ~ 4.0 | 30 |
| MgO | 0 ~ 3.0 | |
| CaO | 0 ~ 2.5 | |
| SrO | 0 ~ 2.0 | |
| BaO | 0 ~ 3.5 | |
| ZnO | 0 ~ 3.5 | |
| Al ₂ O ₃ | 1.8 ~ 2.7 | |
| SiO ₂ | 5.2 ~ 7.5 | |
| TiO ₂ | 1.2 ~ 5.5 | |
| ZrO ₂ | 0 ~ 3.0 | |
| SnO ₂ | < 1.0 | 40 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 2.0 ~ 6.0 | |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 8.0 | |

を有し、V₂O₅ 0.02 ~ 0.6 質量%を添加して暗色化し、場合により、着色の促進と特定の色位置の確立のために、付加的な色彩付与成分、例えばCr、Mn、Fe、Co、Cu、Ni、SeまたはCl化合物を添加することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 6】

酸化バナジウムによる暗色と透明ガラスセラミックの僅かな天然色との実現の利点を組み合わせるために、TiO₂含量が3質量%を下回り、有利に2.5質量%を下回ることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

10

20

30

40

50

【請求項7】

還元剤が、組成物成分 SnO_2 、金属、炭素および/または酸化可能な炭素化合物および/または金属化合物であり、還元剤を有利にガラス溶融物の出発混合物へ添加することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載のガラスセラミック。

【請求項8】

還元剤が、フォーミングガスおよび/または他の水素含有気体であり、還元剤を有利にガラス溶融物へ導入または通過させることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載のガラスセラミック。

【請求項9】

処理温度 V_A を下回る失透上限を有する高い失透抵抗性示し、以下の組成（質量%、酸化物に対する）： 10

| | |
|--|-----------|
| Li_2O | 3.0 ~ 4.5 |
| Na_2O | 0 ~ 1.5 |
| K_2O | 0 ~ 1.5 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0.2 ~ 2.0 |
| MgO | 0 ~ 2.0 |
| CaO | 0 ~ 2.0 |
| SrO | 0 ~ 2.0 |
| BaO | 0 ~ 3.0 |
| ZnO | 0 ~ 2.5 |
| Al_2O_3 | 19 ~ 23 |
| SiO_2 | 52 ~ 70 |
| TiO_2 | 1.5 ~ 5.3 |
| ZrO_2 | 0 ~ 2.4 |
| SnO_2 | < 0.5 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 2.5 ~ 5.5 |
| P_2O_5 | 0 ~ 8.0 |

を有し、 V_2O_5 0.02 ~ 0.6 質量% を添加することにより暗色化が達成できることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載のガラスセラミック。 20

【請求項10】

熱膨張ならびに圧縮および圧縮応力の変化に対して高い温度/時間負荷容量を示し、以下の組成（質量%、酸化物に対する）： 30

| | |
|--|-----------|
| Li_2O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na_2O | 0 ~ 1.0 |
| K_2O | 0 ~ 1.0 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 1.5 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.5 |
| ZnO | 0 ~ 2.5 |
| Al_2O_3 | 20 ~ 25 |
| SiO_2 | 60 ~ 72 |
| TiO_2 | 1.5 ~ 5.3 |
| ZrO_2 | 0 ~ 2.4 |
| SnO_2 | < 0.6 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 2.5 ~ 5.5 |
| P_2O_5 | 0 ~ 3.0 |

を有し、 V_2O_5 0.02 ~ 0.5 質量% の添加により暗色化が達成できることを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載のガラスセラミック。 40

【請求項 1 1】

良好な耐化学薬品性を示し、以下の組成（質量％、酸化物に対する）：

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| K ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 2.0 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.0 |
| ZnO | 0 ~ 2.5 |
| Al ₂ O ₃ | 1.9 ~ 2.3 |
| SiO ₂ | 6.2 ~ 7.2 |
| TiO ₂ | 1.5 ~ 5.3 |
| ZrO ₂ | 0 ~ 2.5 |
| SnO ₂ | < 0.6 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 2.5 ~ 5.5 |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 2.0 |

を有し、V₂O₅ 0.02 ~ 0.5 質量％の添加により暗色化が達成できることを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

10

20

【請求項 1 2】

温度 / 時間負荷に相対して透過率が非常に安定であり、以下の組成（質量％、酸化物に対する）：

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| K ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 1.5 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.0 |
| ZnO | 0 ~ 2.0 |
| Al ₂ O ₃ | 2.0 ~ 2.3 |
| SiO ₂ | 6.2 ~ 7.0 |
| TiO ₂ | 1.5 ~ 5.0 |
| ZrO ₂ | 0 ~ 2.4 |
| SnO ₂ | < 0.4 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 2.5 ~ 5.5 |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 3.0 |

を有し、V₂O₅ 0.02 ~ 0.3 質量％を添加することにより暗色化が達成できることを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

30

40

【請求項 1 3】

ガラスセラミックが技術的に BaO 不含であることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 1 4】

ガラスセラミックが、付加的な熱処理により、ケアタイト混晶を含有するガラスセラミックへと変換することを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミック。

【請求項 1 5】

酸化バナジウムを添加することにより暗色化でき、主要結晶相として高温石英混晶を含有

50

し、不可避の痕跡量を除いて化学調質剤である酸化ヒ素および/または酸化アンチモン不含である透明ガラスセラミックの製法、および着色酸化物である酸化バナジウムと少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体および/または気体還元剤とを組み合わせることにより、4mm厚のガラスセラミックにおいて、可視範囲で < 5%の光透過率および1600nmで65%を上回るIR透過性に調節された暗色化ガラスセラミックの製法。

【請求項16】

透明無色の4mm厚ガラスセラミックにおいて、可視範囲で > 80%の光透過率が達成されることを特徴とする、請求項15に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項17】

着色酸化物である酸化バナジウムと少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体または気体還元剤とを組み合わせることにより暗色化した4mm厚ガラスセラミックにおいて、可視範囲で < 2.5%の光透過率および1600nmで70%を上回るIR透過率が確立されることを特徴とする、請求項15に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項18】

ガラスセラミックの低い気泡数を達成するために、少なくとも1種の任意の化学調質剤、例えばSnO₂、CeO₂、スルフェート化合物またはクロライド化合物をガラス溶融物へ添加し、かつ/またはガラス溶融物を例えば減圧および/または高温で物理的に調質することを特徴とする、請求項1から17までのいずれか1項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項19】

以下の組成(質量%、酸化物に対する)：

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 2.5 ~ 5.5 |
| Na ₂ O | 0 ~ 3.0 |
| K ₂ O | 0 ~ 3.0 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0 ~ 4.0 |
| MgO | 0 ~ 3.0 |
| CaO | 0 ~ 2.5 |
| SrO | 0 ~ 2.0 |
| BaO | 0 ~ 3.5 |
| ZnO | 0 ~ 3.5 |
| Al ₂ O ₃ | 1.8 ~ 2.7 |
| SiO ₂ | 5.2 ~ 7.5 |
| TiO ₂ | 1.2 ~ 5.5 |
| ZrO ₂ | 0 ~ 3.0 |
| SnO ₂ | < 1.0 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 2.0 ~ 6.0 |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 8.0 |

を有し、V₂O₅ 0.02 ~ 0.6質量%を添加して暗色化を実施し、場合により、着色の促進と特定の色位置の確立のために付加的な色彩付与成分、例えばCr、Mn、Fe、Co、Cu、Ni、SeまたはCl化合物を添加し、透明ガラスセラミック場合はV₂O₅を添加しないことを特徴とする、請求項1から18までのいずれか1項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項20】

酸化バナジウムによる暗色と透明ガラスセラミックの僅かな天然色との実現の利点を組み合わせるために、TiO₂含量が3質量%を下回り、有利に2.5質量%を下回ることを特徴とする、請求項1から19までのいずれか1項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項21】

組成物成分SnO₂、金属、炭素および/または酸化可能な炭素化合物および/または金属化合物を還元剤として使用し、還元剤を有利にガラス溶融物の出発混合物へ添加するこ

10

20

30

40

50

とを特徴とする、請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項 22】

フォーミングガスおよび/または他の水素含有気体を還元剤として使用し、還元剤を有利にガラス溶融物へ導入または通過させることを特徴とする、請求項 1 から 21 までのいずれか 1 項に記載の製法。

【請求項 23】

処理温度 V_A を下回る失透上限を有する高い失透抵抗性示し、以下の組成（質量%、酸化物に対する）：

| | | |
|-------------------------|-----------|----|
| Li_2O | 3.0 ~ 4.5 | 10 |
| Na_2O | 0 ~ 1.5 | |
| K_2O | 0 ~ 1.5 | |
| $Na_2O + K_2O$ | 0.2 ~ 2.0 | |
| MgO | 0 ~ 2.0 | |
| CaO | 0 ~ 2.0 | |
| SrO | 0 ~ 2.0 | |
| BaO | 0 ~ 3.0 | |
| ZnO | 0 ~ 2.5 | |
| Al_2O_3 | 19 ~ 23 | 20 |
| SiO_2 | 52 ~ 70 | |
| TiO_2 | 1.5 ~ 5.3 | |
| ZrO_2 | 0 ~ 2.4 | |
| SnO_2 | < 0.5 | |
| $TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$ | 2.5 ~ 5.5 | |
| P_2O_5 | 0 ~ 8.0 | |

を有し、 V_2O_5 0.02 ~ 0.6 質量% を添加することにより暗色化が達成できることを特徴とする、請求項 1 から 22 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項 24】

熱膨張ならびに圧縮および圧縮応力の変化に関する高温/時間負荷容量を示し、以下の組成（質量%、酸化物に対する）：

| | | |
|-------------------------|-----------|----|
| Li_2O | 3.2 ~ 4.5 | 30 |
| Na_2O | 0 ~ 1.0 | |
| K_2O | 0 ~ 1.0 | |
| $Na_2O + K_2O$ | 0.2 ~ 1.5 | |
| MgO | 0 ~ 1.5 | |
| CaO | 0 ~ 1.0 | |
| SrO | 0 ~ 1.5 | |
| BaO | 0 ~ 2.5 | |
| ZnO | 0 ~ 2.5 | 40 |
| Al_2O_3 | 20 ~ 25 | |
| SiO_2 | 60 ~ 72 | |
| TiO_2 | 1.5 ~ 5.3 | |
| ZrO_2 | 0 ~ 2.4 | |
| SnO_2 | < 0.6 | |
| $TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$ | 2.5 ~ 5.5 | |
| P_2O_5 | 0 ~ 3.0 | |

を有し、 V_2O_5 0.02 ~ 0.5 質量% の添加により暗色化が達成できることを特徴とする、請求項 1 から 23 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項 25】

良好な耐化学薬品性を有し、以下の組成（質量％、酸化物に対する）：

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| K ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 2.0 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.0 |
| ZnO | 0 ~ 2.5 |
| Al ₂ O ₃ | 19 ~ 23 |
| SiO ₂ | 62 ~ 72 |
| TiO ₂ | 1.5 ~ 5.3 |
| ZrO ₂ | 0 ~ 2.5 |
| SnO ₂ | < 0.6 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 2.5 ~ 5.5 |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 2.0 |

を有し、V₂O₅ 0.02 ~ 0.5 質量％の添加により暗色化が達成できることを特徴とする、請求項 1 から 24 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項 26】

温度 / 時間負荷に相対して非常に安定した透過率を示し、以下の組成（質量％、酸化物に対する）：

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| K ₂ O | 0 ~ 1.0 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 1.5 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.0 |
| ZnO | 0 ~ 2.0 |
| Al ₂ O ₃ | 20 ~ 23 |
| SiO ₂ | 62 ~ 70 |
| TiO ₂ | 1.5 ~ 5.0 |
| ZrO ₂ | 0 ~ 2.4 |
| SnO ₂ | < 0.4 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 2.5 ~ 5.5 |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 3.0 |

を有し、V₂O₅ 0.02 ~ 0.5 質量％を添加することにより暗色化が達成できることを特徴とする、請求項 1 から 25 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製法

【請求項 27】

不可避の痕跡量を除いて、ガラスセラミックの製造に BaO を使用しないことを特徴とする、請求項 1 から 26 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項 28】

ガラスセラミックが、付加的な熱処理により、ケアタイト混晶を含有するガラスセラミックに変換することを特徴とする、請求項 1 から 27 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの製法。

【請求項 29】

耐火ガラス、煙突の点検窓または調理具として透明な形で、ホブとしておよびウェハステ

10

20

30

40

50

ージ用の基体材料または望遠鏡のミラーサポーターとして暗色化した形で使用することを特徴とする、請求項 1 から 28 までのいずれか 1 項に記載のガラスセラミックの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、酸化バナジウムの添加により暗色化でき、主要結晶相として高温石英混晶を含有する透明ガラスセラミックおよびその製法ならびに使用に関する。

【0002】

主要結晶相として高温石英混晶を含有するガラスセラミックは公知である。このようなガラスセラミックの鍵となる特性は、予め決められた温度範囲において、熱膨張効率が極めて低い材料を製造するために使用できることである。原則的に材料は、使用温度範囲でゼロ熱膨張を示すように熱膨張挙動を決定されている。従って例えば、基体材料、ウェハステージまたは望遠鏡のミラーサポーターとして使用する場合、室温での熱膨張が最小化されている。透明な煙突点検窓または暗色ホブとして使用する場合、室温から約 700 までの温度範囲でゼロ熱膨張をできる限り低い値に調節する。

10

【0003】

透明形、例えば耐火ガラス、煙突の点検窓または調理器具では、原則的に、高い透明度、有利には可視範囲における 80% を上回る光透過率および規定の色位置が要求される。ホブとして使用する場合、ホブの下の技術的な機械設備を隠す暗色が必要とされる。たとえ出力が低くても稼働時に加熱エレメントを速やかに検出でき、同時に未使用の状態ではホブにより隠蔽されるような、透過挙動が望まれる。他方で、特に明かりハロゲンランプ等の高い加熱力での有害な放射が目眩にしたり損傷を与えたりしてはならない。IR 範囲において、透過はできる限り高くあるべきで、それにより熱放射がポットの表面で直接起こるので、調節機構および調理開始速度を改善できる。従って、定義された高い可視範囲での吸収と低い IR 吸収との組合せが望ましい。DIN 5033 で測定した場合に、可視範囲で < 5% の光透過率を有しかつ 1600 nm で 65% を上回る IR 透過を示す 4 mm 厚のサンプルが、このような条件を満たす。

20

【0004】

ガラスセラミックの工業的な製造において、酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを調質剤として使用する。これらの調質剤は所望のガラスセラミック特性と適合し、好ましい気泡質または溶融物中での低い気泡数を導く。しかしこれらの基質がたとえガラス骨格にしっかりと結合していても、原材料の調達、製造および溶融時には蒸発に気を付けねばならず、さらにその後の処理工程においても特に用心が必要であるので、安全および環境保護の点ではまだ欠点が残っている。廃ガラスセラミックおよび製造時のダストおよびスラッジの処分に関して、ヒ素またはアンチモン含量は再利用および埋め立て処分の可能性に不利な影響を及ぼす。これらの基質は多くの場合、再利用には不向きである。その表面積が広く、かつヒ素またはアンチモンの溶解し難さにより、ダストおよびスラッジは原則的に特殊廃棄物の埋め立てでのみ処分できる。

30

【0005】

ガラスセラミック製造は複数工程であることが知られている。溶融および高温成形後、材料を通常ガラスの変態温度以下に冷却する。次に、管理制御した結晶化により原材料ガラスをガラスセラミック製品へ変換する。このセラミック化は 2 工程の温度方法で実施され、まず、600 ~ 800 の温度で核形成することにより、ジルコニウムチタン - 含有混晶を一般的に含有する核を製造する。その後、温度を上昇させ、これらの核の上に高温石英混晶を結晶化温度で増厚させる。

40

【0006】

ガラスセラミックの組成を調節することにより、ガラスセラミック製品の高温成形中に不所望の結晶化(失透)が起こらないようにすべきであり、他方で、適当な方法時間により良好かつ調節可能な結晶化挙動が次のセラミック化で達成されるようにすべきである。例えばホブとして使用するシートのローリング等の多くの成形法において、成形はガラスの処理温度 V_A に近似して実施される(粘度 = 10^4 dPa·s)。失透挙動に関して、

50

溶融物の上限失透温度は処理温度を超えないべきである。また、ガラス中の不所望な結晶はほとんど除去することができない。その大きさならびにセラミック化時のさらに大きな結晶への成長により、失透はガラスセラミック製品強度に悪影響を及ぼす。特に大きな結晶の場合、透明ガラスセラミックであれば特にこれを目視できることさえある。

【0007】

主要結晶相として高温石英混晶をベースとするガラスセラミックに関する前記の例えば使用範囲での低い熱膨張、透明度または暗色化の可能性等の主な要求に加え、各使用に応じて更に数々の重要な要求事項が存在する。従って、高温で長期間使用する間、例えば煙突点検窓またはホブでは、高い温度/時間負荷容量が必要とされる。良好な熱衝撃挙動をもたらす低い膨張率は、使用中の熱負荷にも、認容不可能な方法により変化することがあつてはならない。実際に使用する際に熱負荷によって誘起される微小構造の変化が、次元の変化(圧縮)と組み合わせられて、局所的な引っ張り応力を導き、それに関連して容認できないほどの強度減少をもたらすことがあつてはならない。この現象は、熱負荷領域(調理ゾーン)が実質的に室温を維持する領域と隣接している、ホブのようなケースで特に問題である。このような連続領域では、認容不可能な程の高いストレスが課されてはならない。多くの利用において、ガラスセラミック製品の耐化学薬品性が強く要求される。煙突の点検窓はしばしば硫黄を含有する排ガスと直接接触し;ホブへの利用では、例えば食料成分を焼きすぎた場合にまたは酸を含有する家庭用清浄剤を使用した場合に、酸含有成分がホブに作用し、高温領域に更なる負荷を課することとなる。ホブとして使用する場合、調理ゾーン領域において使用時に熱の負荷により透過率が変化すると、温度/時間負荷容量が別の欠点となる。“使用後暗色化”とも呼称されるこの作用により、加熱調理ゾーン域の透過率が温度/時間の負荷により更に低下するので、調理ゾーンとホブの冷却ゾーンとの間に好ましくない色の差が生じる。

10

20

【0008】

非常に低いまたはゼロの熱膨張の使用では重要でないが、熱負荷容量のレベルが非常に大きい使用では、有利に高温石英混晶を含有するガラスセラミックを、ケアタイト混晶を含有するガラスセラミックへ変態させ得るべきである。この変態は、約900 ~ 1200の温度範囲での容認可能な方法時間で実施される。ケアタイト混晶を有利に含有するガラスセラミックは、約 1×10^{-6} / Kの規模の程度で、室温~700の範囲の熱膨張率を示す。原則として、主要相であるケアタイト混晶を含有するガラスセラミックは、半透明かまたは白色の色相を示す。着色酸化物の添加時、着色酸化物の着色効果により、白色の色相は彩色される。

30

【0009】

酸化バナジウムで着色できかつ工業的にガラスセラミック製品を製造できる公知のガラスセラミックは、酸化ヒ素および/または酸化アンチモンで調質されている。

【0010】

EP0437228A1には、ケアタイト混晶を含有する白色で不透明のガラスセラミックに変態できる、主要結晶相として高温石英混晶を含有するガラスセラミックが記載され、組成物は酸化ヒ素および酸化アンチモンを含有することが必須である($As_2O_3 + Sb_2O_3 = 0.5 \sim 1.5$ 質量%)。

40

【0011】

EP0220333B1には、同様に、酸化アンチモンおよび/または酸化ヒ素を必須に含有するガラスセラミックが記載されている($Sb_2O_3 + As_2O_3 = 0.5 \sim 2.5$ 質量%)。

【0012】

EP0156479B1には、調質剤として二酸化セリウムまたはセラート化合物を使用した溶融リチウムアルミノシリケートガラスの調質法が記載されている。記載されるガラスはヒ素およびアンチモン不含であるが、酸化バナジウムによる着色については満足のいくものではない。

【0013】

50

0.5質量%の比較的高い V_2O_5 含量であっても、630nmで23%の非常に高い透過率が測定される。20~700nmでの $4.9 \sim 9.5 \times 10^{-7} / K$ の非常に高い熱膨張率が記載されるが、これも暗色化ホブとして使用するには不適切である。

【0014】

SnO_2 をガラスセラミックの核形成剤として使用できることが公知である。これを核形成剤 TiO_2 の含量を低下させるために使用する。

【0015】

問題となる鉄/チタン複合体の含量が低いので、非常に僅かな天然色を示す透明なガラスセラミックが得られる。従って、JP09169542Aには、主要結晶相として高温石英混晶を含有し、 TiO_2 0~1質量%および SnO_2 1~4質量%の組成を有する透明なガラスセラミックが記載される。高い透明度を実現するために、酸化ヒ素を調質剤として使用する。1質量%の高い SnO_2 含量は失透挙動に悪い影響を及ぼす。

10

【0016】

本発明の課題は、主要結晶相として高温石英混晶を含有する透明ガラスセラミックおよびその製法を提供することであり、このガラスセラミックは、酸化バナジウムの添加により暗色化が可能である。暗色化ガラスセラミックは、可視範囲で<5%の光透過率を示し、同時に1600nmで>65%のIR透過を示すべきである。さらに、このガラスセラミックは、失透に対して高い抵抗性を有し、高温での使用に際し、その特性、例えば熱膨張、圧縮、圧縮応力および透過率の変化に関して高い温度/時間負荷容量を有すべきであり、また、良好な耐化学薬品性を示すべきであり、これにより透明または暗色化形で広い使用スペクトルを網羅することができる。

20

【0017】

この課題は、請求項1に記載されるガラスセラミックおよび請求項15に記載される方法により解決される。

【0018】

酸化バナジウムの添加で暗色化できかつ主要結晶相として高温石英混晶を含有する本発明の透明ガラスセラミックの場合、ガラスセラミックは、不可避の痕跡量を除いて化学調質剤である酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを含有せず、暗色化ガラスセラミックは、4mm厚のガラスセラミックに関して可視範囲で<5%の光透過率を示し、かつ1600nmで65%を上回るIR透過を示し、この透過率は、着色酸化物である酸化バナジウムを少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体および/または気体還元剤と組み合わせることにより達成される。

30

【0019】

従ってガラスセラミックは、公知のガラスセラミックで、ガラス骨格に組み込まれたバナジウムのセラミック化時に酸化還元パートナーの機能を果たし、バナジウムによる着色時に因果的に働く調質剤として、酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを使用しないという組成により特徴付けられる。しかし我々の調査により、調質剤である酸化ヒ素および酸化アンチモンは、バナジウムの彩色付与状態への変換時に、酸化還元パートナーとして主要な役割を果たすことが分かった。この着色は、原材料ガラスがガラスセラミックへ変換される際に起こる。酸化バナジウムで調節された着色を保持すべき場合、前記調質剤の除去はより困難である。この調査については以下に詳細する。

40

【0020】

酸化バナジウムの添加により暗色化できかつ主要結晶相として高温石英混晶を含有する透明ガラスセラミックを製造するための本発明の方法は、不可避の痕跡量を除いて化学的な調質剤である酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを含有せず、暗色化ガラスセラミックが、着色酸化物である酸化バナジウムと少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体および/または気体還元剤を組み合わせることにより、4mm厚のガラスセラミックにおいて、可視範囲で<5%の光透過率を示しかつ1600nmで65%を上回るIR透過を示すという事実により特徴付けられる。

【0021】

50

酸化バナジウムの添加により同一の出発組成を有する透明ガラスセラミックから暗色化が達成できるのであれば経済的に有利である。製造ロジスティックについて言えば、原材料調達、原材料貯蔵および混合物の製造がより容易に実施できる。透明ガラスセラミックの一片を暗色化ガラスセラミック溶融物中に使用できる。組成が少ししか変わらないので、粘度およびセラミック化挙動が類似しており、製造工場において、融点、成形パラメーターおよびセラミック化条件はそのままでもよいまたはほんの僅かに変化させればよい。

【0022】

いずれにせよ環境に有害な調質剤である酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを省いても、透明および暗色化ガラスセラミックの両方の標準的出発組成物の利点は保持できる。ガラスセラミックは酸化バナジウムの添加により暗色化できる。着色は、セラミック化中、すなわちガラス質からガラスセラミック状態に変換する間に実施される。出発時点のガラス質の状態から、酸化バナジウムの添加により、約50~70%の光透過率を有する僅かな緑色の着色が起こる。酸化ヒ素および/または酸化アンチモンを含有しないガラスセラミックでは、セラミック化時に十分な着色が起こらず、バナジウムによる着色効果が以外にも失われる。

10

【0023】

調査が示すように、調質剤である酸化ヒ素および酸化アンチモンも失透挙動に影響を及ぼし、失透上限温度を低下させる。前記調質剤を除く場合、失透挙動が悪影響を及ぼさないようにすべきである。調質剤である酸化ヒ素および酸化アンチモンを除いた場合の乏しい耐失透性の問題は、組成を適合させることにより解決される。この目的のために、失透に重要な結晶相を同定し、組成の主要な成分を規定した。

20

【0024】

本発明のガラスセラミックは、透明または暗色化形で広く使用でき、見出された組成は、ヒ素および/またはアンチモンを使用せず、その耐失透性、時間/温度負荷容量および耐化学薬品性において、公知のヒ素/アンチモン含有ガラスセラミックのレベルを凌ぐ傑出した性能特性を有することにより識別される。

【0025】

ヒ素/アンチモン不含のガラスセラミックを酸化バナジウムで着色する際のメカニズムを詳細に調査した(表1)。例1および2は、酸化アンチモンで慣用の精錬を行ったガラスセラミックについて述べており、酸化バナジウムの存在下および不在下に同一の出発組成物を溶融している。前記したセラミック化条件で、酸化バナジウム不含組成物は透明度を維持しており、バナジウム含有組成物は所望の暗色を得ている。例3の相当のアンチモン不含およびバナジウム含有組成物は、突然その色を失う。バナジウムの特性は、異なる価数の酸化物を多く形成できることであり、1種の酸価状態から別の酸価状態への遷移は、酸化還元平衡のシフトを介して実現できる。バナジウムの価数を特定するのは困難である。メスパワー測定により容易に認知できるアンチモンまたは錫をその価数で特徴付ける(表1)。ガラス質の出発状態でアンチモンは3価の形で存在し、セラミック化において一部の価数が5価に変化することが見出され、酸化バナジウム不含および酸化バナジウム含有溶融物1および2は実質的に異なっている。バナジウムが存在する場合(例2)、実質的により多くのアンチモンが5価に変換される。同一の生成条件で同一の出発組成物を使用しており、2種類の溶融物はその酸化バナジウム含量でのみ異なっている。従って、アンチモンはバナジウムをより低い彩色付与酸化状態へ還元するための酸化還元パートナーとして機能すると結論付けられる。この酸化還元過程は、酸化バナジウムを、例3に記載するような彩色付与状態へ変換するために必須のものである。アンチモン不含では、バナジウムの着色効果は、その大部分が失われ、光透過率は = 29.5%となる。酸化ヒ素が調質剤として使用される場合も、ヒ素とアンチモンが化学的に類似していることから、相当の酸化還元過程が実現され得る。前記したバナジウムの酸化還元過程は、非彩色付与バナジウムから彩色付与バナジウムを誘導する連鎖において必要な過程である。我々の調査により、全てのバナジウムが彩色付与状態に変換されるわけでないことが分かった。すなわち、0.6~0.4質量%の異なる酸化バナジウム含量であれば、溶融物中の

30

40

50

組成および酸化還元状態に依存して比較可能な着色結果が得られる。それより多くの酸化バナジウム含量を有する組成物は、赤外で不所望に低い透過率を示す。従って、セラミック化後にバナジウムは、彩色付与状態と非彩色付与状態とで異なる割合で存在し、可視範囲で彩色付与しないバナジウムは、赤外範囲の透過率を低下させると考えられる。公知のガラスセラミック組成物では、酸化還元パートナーの主要成分であるヒ素/アンチモンに加えて TiO_2 を高含量で含有させ、バナジウムによる着色を僅かに促進させているものの十分とは言えない。

【0026】

酸化バナジウムが可視範囲での高い吸収と赤外範囲での低い吸収とを組み合わせることで、着色酸化物である酸化バナジウムによる着色は、別の着色酸化物での着色よりも有利である。従って、可視範囲で < 5% の光透過率と 1600 nm で 65% を上回る赤外線透過率とが可能になる。 V_2O_5 に適した還元剤を使用すると、所望の低い光透過率を、1600 nm での > 79% および > 80% の IR 透過率と組み合わせることで達成することさえ可能である。

10

【0027】

透明無色のガラスセラミックは有利に可視範囲で > 80% の光透過率を有し、着色酸化物である酸化バナジウムと少なくとも1種のガラス溶融物へ添加された固体、液体または気体還元剤とを組み合わせることにより暗色化されたガラスセラミックは、4 mm 厚さのガラスセラミックにおいて、可視範囲で < 2.5% の光透過率および 1600 nm で 70% を上回る IR 透過率を示す。本発明の方法では、これらの値が有利に確立される。特に、強力な加熱要素、例えばハロゲンランプをホブの下で使用する場合、光透過率は 2.5% より低くしなければならず、1600 nm での IR 透過率は 70% を越えるべきである。

20

【0028】

ヒ素/アンチモン不含で酸化バナジウムを含有するガラスセラミックの着色に関する問題は、着色用の酸化バナジウムを、ガラス溶融物へ添加された固体、液体または気体還元剤と組み合わせることにより解決された。

【0029】

酸化ヒ素および/または酸化アンチモンは、ガラスセラミック組成物に重要とされる、約 1500 ~ 1650 の高い溶融温度で有効な調質剤である。これらの調質剤は、多くのガラスセラミック製品で必要とされる、非常に良好な気泡質または少ない気泡数を達成する。これらの調質剤を使用しないで所望の気泡質を得るために、1種以上の別の化学調質剤、例えば SnO_2 、 CeO_2 、スルフェート化合物またはクロライド化合物を使用する。物理的調質法、例えば減圧調質または約 1700 を越える温度での高温調質も、所望の気泡質を保証できる。特に気泡質に厳しい要求がある場合、別の化学調質剤と物理的調質法とを組み合わせ、例えば SnO_2 を使用して高温調質を行う、または $BaCl_2$ を使用して減圧調質を行うことが必要である。

30

【0030】

組成およびセラミック化条件はミクロ構造を決定し、それ故、ガラスセラミックの特性が決定される。ミクロ構造は実質的に高温石英混晶を主要結晶相として含有し、残りのガラスは高温石英に組み込まれない成分を含有する。このミクロ構造は、ガラスセラミックの主要特性とされる、温度による熱膨張挙動に寄与する。

40

【0031】

有利な前記限度内での Li_2O 、 Al_2O_3 および SiO_2 は、高温石英混晶相に必須の成分である。 MgO 、 ZnO および P_2O_5 を別の成分として高温石英混晶に組み込んでよい。アルカリである Na_2O および K_2O ならびにアルカリ土類である CaO 、 SrO および BaO の添加は、ガラスの溶融性および失透挙動を改善する。これらの成分は実質的にガラスセラミックの残りのガラス相に残留するので、含有量を制限されており、含有量が多すぎると不所望に熱膨張が増加してしまう。さらに、高含量では結晶化挙動にも悪影響がある。 TiO_2 および任意に ZrO_2 および SnO_2 が、核形成剤として必要とさ

50

れる。核形成時にこれらは高密度で核を形成し、結晶化時にその上へ高温石英混晶が増厚するための基質として機能する。6.0質量%を越える高い含量は、失透挙動に悪影響を及ぼす。これは特に成分 SnO_2 に当てはまる。1質量%を上回る含量では、実験室における溶融物の冷却および放置時、表面に表面結晶の自発的な形成までも観察された。 ZrO_2 含有原材料は溶融物中の低い溶解率により特徴付けられるので、3質量%を越える ZrO_2 含量はガラス製造時の混合物の溶融挙動に悪影響を及ぼす。 TiO_2 含量は1.2~5.5質量%の間である。 TiO_2 は、核形成剤として不可欠である；含有量は少なくとも1.2質量%であるべきで、高い核密度であればガラスの透明度は高くなり、従って小さな結晶サイズが達成できる。失透挙動に悪影響があるので、含量は5.5質量%を越えてはならない。本発明のガラスセラミックは従って有利に以下の組成を有する（質量%、酸化物に対する）：

| | |
|--|-----------|
| Li_2O | 2.5 ~ 5.5 |
| Na_2O | 0 ~ 3.0 |
| K_2O | 0 ~ 3.0 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0 ~ 4.0 |
| MgO | 0 ~ 3.0 |
| CaO | 0 ~ 2.5 |
| SrO | 0 ~ 2.0 |
| BaO | 0 ~ 3.5 |
| ZnO | 0 ~ 3.5 |
| Al_2O_3 | 18 ~ 27 |
| SiO_2 | 52 ~ 75 |
| TiO_2 | 1.2 ~ 5.5 |
| ZrO_2 | 0 ~ 3.0 |
| SnO_2 | < 1.0 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 2.0 ~ 6.0 |
| P_2O_5 | 0 ~ 8.0。 |

10

20

30

40

50

【0032】

暗色化は、 V_2O_5 0.02 ~ 0.6質量%の添加により実現し、他方、透明ガラスセラミックは V_2O_5 不含である。

【0033】

これと比較して、DE3703342C2にはガラスセラミックとその製法が記載され、ここでガラスセラミックはガラスマトリクス中に分散する高温石英混晶を含有し、暗いまたは黒い外観を示し、少なくとも 140N/mm^2 の屈曲強さと 1500nm で少なくとも80%のIR透過率を示し、組成物は As_2O_3 を調質剤として0~2質量%含有し、着色は V_2O_5 0.03~0.5質量%により実施されている。このガラスセラミックは、その暗い着色により、ホブとして使用するのに非常に好適である。

【0034】

しかし我々の調査によれば、DE3703342C2では、組成物に As_2O_3 が含有される場合のみ、そこに記載される方法で、請求された特性を有する記載のガラスセラミックが製造できる。 As_2O_3 の添加は暗いまたは黒い外観を得るため、および低い光透過値を実現するために絶対必須である。また、 500nm の光波長で透過率を示すことは、酸化バナジウムで着色されたガラスセラミックが主にその波長以上で透過を示すので、正確に着色化を評価するには不适当である。着色化を評価するために、従って、目で見える全スペクトル範囲を使用する必要がある、すなわち可視範囲の光透過率を示す必要がある。

【0035】

透明形である本発明のガラスセラミックの僅かな天然色（すなわち酸化バナジウムを含有しない）が所望される場合、天然色に対して悪影響を及ぼす鉄/チタン複合体がより多く生じるので、 TiO_2 含量は3質量%を下回るべきであり、有利には2.5質量%を下回

るべきである。

【0036】

GeO₂でSiO₂を置換することも可能であるが、GeO₂のコストが高いので、経済的理由から重要視されない。混合物の原材料の選択および製造時の処理条件に応じて、ガラスセラミックは一般的に0.01~0.07mol/lの水を含有する。

【0037】

着色酸化物である酸化バナジウムを0.02~0.6質量%で添加する際、更には公知の彩色付与成分、例えばクロム、マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セレンおよび塩素化合物を添加して、着色を促進し、特定の色位置を実現することもできる。暗色化ガラスセラミックの場合、これらの成分が原則的にIR範囲で吸収されるので、高いIR透過率が必要であれば、これらの化合物はあまり好ましくない。これらの付加的な彩色付与成分の使用は、透明形である場合に、特定の色位置を実現するために必要であると思われる。

10

【0038】

組成物成分SnO₂は、添加される固体還元剤として特に有用であることが証明されている。SnO₂はまた、有利に調質効果を有し、従って還元剤と調質剤としての両方の効果を示す。更なる利点として、SnO₂はAs₂O₃またはSb₂O₃と同様に、周囲空気に由来する酸素の活性に対して、ガラス溶融物のpO₂を安定化する。成形前の溶融物の放置および攪拌、現実にはしばしば必要となる処理量の変化に際し、緩衝作用は安定した透過率を立証するために有利である。メスバウア測定による調査は、錫とアンチモンとがバナジウムの酸化還元パートナーとして機能することを示した。調質時に酸素が遊離されることにより形成される2価の錫は、セラミック化の際に組み込まれるバナジウムの調質剤として機能し、大部分が再度酸化されて4価の状態になる(表1、例4および5)。例4および5に示されるように、錫は組み込まれるバナジウムの非常に効果的な酸化還元パートナーである。バナジウムを含有する例5では、原材料ガラスのほぼ全ての2価の錫がセラミック化において4価まで酸化される。ヒ素/アンチモン含有ガラスセラミックと比較して、As₂O₃またはSb₂O₃よりも少量のSnO₂が必要とされる。より低いV₂O₅含量で、可視範囲において所望の光透過率を獲得できる。セラミック化時、錫は明らかに彩色付与状態のバナジウムの割合を増加させる。従って、非彩色付与状態のバナジウムの割合が少ないので、高いIR透過値を達成することができる。4mm厚のガラスセラミックさえも、可視範囲で<1%の光透過率および1600nmで>80%のIR透過率を達成できる(例23~27)。この組合せは、ホブに使用するのに特に有利である。バナジウムは比較的膨張性の原材料であるので、V₂O₅含量が低ければ更に有利である。透明形のSnO₂-含有バナジウム-不含ガラスセラミックでは(例4)、セラミック化時の錫の価数の変化が僅かしか観察されない。このことは、メスバウア分析ですでに到達した、酸化還元工程を介したバナジウムによる着色の仮説を支持するものである。例は、透明なヒ素/アンチモン-不含ガラスセラミックを、バナジウムの添加により暗色化したガラスセラミックへ変換できることを示している。透明なガラスセラミックでは、SnO₂は調質剤としておよび核形成剤として機能する。

20

30

【0039】

別の好適な還元剤は、溶融物のために出発混合物へ粉末状および/または液体形で一般的に添加される金属、炭素および/または酸化可能な炭素または金属化合物である。

40

【0040】

相当の方法において、気体還元剤を溶融物の酸化還元状態を調節するために使用してもよい。溶融物へ導入されるフォーミングガスまたは別の水素含有気体は、気体還元剤として好適である。還元剤の例は、Al粉末またはSi粉末である。溶融物中の酸素への高い親和性により、これらの元素は酸化還元されて溶融物のpO₂となる。この効果はまた、酸化可能な炭素化合物、例えばSiC、TiC、糖、活性炭、フォーミングガスおよび/またはCOにより達成される。AlおよびSiの場合、例えばこれらが酸化後にガラス骨格にしっかりと組み込まれるので、前記種自体が酸化還元パートナーとして利用されるので

50

はなく、実際には、前記種により溶融物の pO_2 がある程度まで低下し、より容易に還元される溶融物成分が代わりに還元されて酸化還元パートナーとして働くというメカニズムである。これらはバナジウムの還元時に再度酸化される。

【0041】

ガラスの加工温度領域で熱成形するのに必要とされる有利な失透挙動に関して、酸化ヒ素または酸化アンチモンを使用しない場合であっても、ガラスセラミックの組成を調節して適合させる必要がある。失透挙動に関連して、重要な結晶相は、ムライト（ケイ酸アルミニウム）、パデレアイト（ ZrO_2 ）および高温石英混晶、ケアタイト混晶および SnO_2 含有結晶相である。ガラス溶融物を加工温度以下に冷却する際、最初の結晶相が生じる失透上限温度（UDT）が、失透挙動の指標である。加工温度付近でのガラスの熱成形のために、UDTはできる限り加工温度よりも低くあるべきである。このような改良された失透挙動のために、これらの重要な結晶相の組成および核形成剤、特に SnO_2 の含量を制限する必要がある。

10

【0042】

失透に高い耐性を有しかつ失透上限が加工温度 V_A よりも低い有利なガラスセラミックは、以下の組成を有する（質量%、酸化物に対する）：

| | | |
|-------------------------|-----------|----|
| Li_2O | 3.0 ~ 4.5 | |
| Na_2O | 0 ~ 1.5 | |
| K_2O | 0 ~ 1.5 | |
| $Na_2O + K_2O$ | 0.2 ~ 2.0 | 20 |
| MgO | 0 ~ 2.0 | |
| CaO | 0 ~ 2.0 | |
| SrO | 0 ~ 2.0 | |
| BaO | 0 ~ 3.0 | |
| ZnO | 0 ~ 2.5 | |
| Al_2O_3 | 19 ~ 23 | |
| SiO_2 | 52 ~ 70 | |
| TiO_2 | 1.5 ~ 5.3 | |
| ZrO_2 | 0 ~ 2.4 | |
| SnO_2 | < 0.5 | 30 |
| $TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$ | 2.5 ~ 5.5 | |
| P_2O_5 | 0 ~ 8.0 | |

【0043】

この際、 V_2O_5 0.02 ~ 0.6 質量%の添加により暗色化が確立できる。

【0044】

熱膨張および圧縮および圧縮応力の変化に対する高い温度/時間負荷容量を得るために、アルカリおよびアルカリ土類含量を低下させることの必要性が認識されているが、これに反して、 Al_2O_3 および SiO_2 の含量は高く選択されなければならない。酸化バナジウムで暗色化する場合、酸化バナジウムも温度/時間負荷容量の低下を導くので、 V_2O_5 含量は0.5質量%を越えるべきではない。有利には、本発明のガラスセラミックは従って以下の組成を有する（質量%、酸化物に対する）：

40

| | |
|----------------|-----------|
| Li_2O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na_2O | 0 ~ 1.0 |
| K_2O | 0 ~ 1.0 |
| $Na_2O + K_2O$ | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 1.5 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.5 |
| ZnO | 0 ~ 2.5 |

50

| | |
|-------------------------|-----------|
| Al_2O_3 | 20 ~ 25 |
| SiO_2 | 60 ~ 72 |
| TiO_2 | 1.5 ~ 5.3 |
| ZrO_2 | 0 ~ 2.4 |
| SnO_2 | < 0.6 |
| $TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$ | 2.5 ~ 5.5 |
| P_2O_5 | 0 ~ 3.0。 |

【0045】

この際、 V_2O_5 0.02 ~ 0.5 質量% を添加することにより暗色化が確立できる。

【0046】

耐化学薬品性に関して、耐酸性が特に強く要求される。耐加水分解性および耐アルカリ性は特定の使用において要求され、本発明の組成であれば難なく達成される。耐酸性については、特に、 P_2O_5 およびアルカリ土類 CaO および BaO 、ならびにアルカリ、 V_2O_5 の含量を低下させるために、 Al_2O_3 含量を多くするのが有利である。この際、本発明のガラスセラミックは以下の組成を有する（質量%、酸化物に対する）：

| | |
|-------------------------|-----------|
| Li_2O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na_2O | 0 ~ 1.0 |
| K_2O | 0 ~ 1.0 |
| $Na_2O + K_2O$ | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 2.0 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.0 |
| ZnO | 0 ~ 2.5 |
| Al_2O_3 | 19 ~ 23 |
| SiO_2 | 62 ~ 72 |
| TiO_2 | 1.5 ~ 5.3 |
| ZrO_2 | 0 ~ 2.5 |
| SnO_2 | < 0.6 |
| $TiO_2 + ZrO_2 + SnO_2$ | 2.5 ~ 5.5 |
| P_2O_5 | 0 ~ 2.0。 |

【0047】

この際、 V_2O_5 0.02 ~ 0.5 質量% を添加することにより暗色化が確立できる。

【0048】

アンチモンまたはヒ素の不在により、温度/時間負荷容量に対する透過率の安定性は実質的に向上する（その後の暗色化）。このことは、ガラスセラミックが特に高温で例えばホブの調理ゾーンで使用される場合、過剰の3価アンチモンまたはヒ素が依然としてバナジウムを還元し、非彩色付状態から彩色付与状態へ変換できることを意味すると解釈される。時間/温度負荷に対する透過率の特に良好な安定は、実際、以下の組成範囲により達成される（質量%、酸化物に対する）：

| | |
|----------------|-----------|
| Li_2O | 3.2 ~ 4.5 |
| Na_2O | 0 ~ 1.0 |
| K_2O | 0 ~ 1.0 |
| $Na_2O + K_2O$ | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 1.5 |
| CaO | 0 ~ 1.0 |
| SrO | 0 ~ 1.5 |
| BaO | 0 ~ 2.0 |
| ZnO | 0 ~ 2.0 |
| Al_2O_3 | 20 ~ 23 |

10

20

30

40

50

| | |
|--|-----------|
| SiO ₂ | 62 ~ 70 |
| TiO ₂ | 1.5 ~ 5.0 |
| ZrO ₂ | 0 ~ 2.4 |
| SnO ₂ | < 0.4 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 2.5 ~ 5.5 |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 3.0。 |

【0049】

この際、V₂O₅ 0.02 ~ 0.3質量%の添加により暗色化が確立できる。

【0050】

化学調質剤である酸化ヒ素および酸化アンチモンに関連する環境問題は、酸化バリウムにも該当するが、程度は少ない。特に水溶性である場合、バリウム含有原材料、例えば塩化バリウムおよび硝酸バリウムは毒性であり、使用中に特別に警戒する必要がある。本発明のガラスセラミック組成物では、特に不可避の痕跡量を除いて、BaOの使用を省略することができる。

【0051】

本発明のガラスセラミック組成物は、従来のガラスセラミックと同様に、約900 ~ 1200の温度で付加的に熱処理することにより、ケアタイト混晶を含有するガラスセラミックへ変換することができる。この種のガラスセラミックはより高い熱負荷容量を有するが、室温 ~ 700で、約 1×10^{-6} / Kのマグニチュードの程度で熱膨張係数の増加を無くす。この変換は原則的に結晶の成長を伴うので、高温石英混晶を含有するガラスセラミックで達成され得る透明度は、通常、失われる。ケアタイト混晶を含有するガラスセラミックは、一般的に半透明であるか不透明で白い。着色酸化物を使用する場合、白色のヒューが相当に誇張される。

【0052】

本発明のガラスセラミックまたは本発明の方法で製造されるガラスセラミックは、有利に耐火ガラス、煙突の点検窓、調理器具として透明の形で使用され、調理時およびグリル焼き時に加熱可能なプレートとして、およびウェアステージまたは望遠鏡のミラーサポーターとして、暗色形で使用される。

【0053】

本発明を以下の実施例により詳細する。

【0054】

いくつかの形態は、ガラスセラミックの原材料ガラスの組成を表1および2に掲載してある。表1および3は関連のガラスセラミックの特性を列挙したものである。

【0055】

表1の態様は、セラミック化において酸化バナジウムを用いた着色に必要でありかつ特にメスバウア測定の結果と合わせてすでに明細書中で議論した、酸化還元工程を詳細するものである。表1の原材料ガラスを熔融し、ガラス産業に慣用の原材料を用いて約1620の温度で調質する。焼成シリカガラス製のるつぼ中で熔融した後、熔融物を白金るつぼへ移行し、約1580の温度で30分ホモジナイズした。約1640で1時間放置した後、注入により140 x 100 x 30 mmの鋳物を製造し、約660から始めて、冷却オープン中で室温まで冷却した。熱膨張係数を測定するためのロッドおよび透過を測定するための小さなプレート等の試験サンプルを、これらの鋳物から製造した。次に、未だガラス質のサンプルを、前記した核形成および結晶化条件の下に、ガラスセラミックへと変換した。600まで速やかに加熱し、核形成温度まで上昇させ、さらに核形成温度から結晶化温度まで、2.5 / minの一定の加熱速度で温度を上昇させた。最大温度から、約4 / minで約600まで冷却し、その後、オープンの加熱を止めた。例1および2はアンチモンで一般的に調質したガラスセラミックであり、比較の目的で記載される。酸化バナジウムの酸化還元パートナーとして組み込んだアンチモンの働きにより、高温石英混晶を主要結晶相として含有する、透明および暗色化ガラスセラミックの両方が実現できる。比較例3は、アンチモン不含であり、酸化還元パートナーを含まず酸化バナジ

ウムのみでは暗色化ができないことを示している。本発明の例4および5は、還元剤として SnO_2 を使用しており、透明ガラスセラミック(例4)および、酸化バナジウムを添加して暗色化したガラスセラミック(例5)の両方が実現できることを示している。フォーミングガスを還元剤として使用することを実施例6に記載する。フォーミングガスは、 H_2/N_2 を5/95体積%で含有し、 2.3 l/min で3時間1640でガラス溶融物へ通過された。例1~6は、同一の原材料組成を有し、着色酸化物、調質剤および還元剤の添加のみが異なっている。例7は核形成剤 ZrO_2 を含まないので、核形成酸化物 TiO_2 を富化する原材料組成となっている。活性炭0.1質量%を還元剤としてガラス溶融物の出発混合物へ添加する。

【0056】

可視光範囲の光透過率の測定は、DIN5033により実施される。本発明の実施例は、酸化バナジウムによる暗色化が還元剤の使用によりいかに効果的に実現できるかを示している。例6および7では、実際、目視により、4mm厚で完全な白濁が起きた。700nmでの目視の限界範囲における透過率は非常に低い。 V_2O_5 の含量または還元剤の量を低下させることにより、より高い光透過率が実現され、従って、高いIR透過率も難なく実現できる。同様に、光透過率の所望の低値は、4mmより薄い場合にも使用される還元剤により達成できる。

【0057】

ガラスセラミック溶融物に慣用な SnO_2 が高温で調質剤として働くので、例4および5の鋳物は、アンチモンで一般的に調質した例1および2の鋳物と同程度に良好な気泡質を示す。他方、調質剤不含の比較例3は非常に高い気泡量を示すが、透過挙動は明らかな特徴を有している。

【0058】

主要結晶相として高温石英混晶を含有することから、表1の態様は、室温~700の温度範囲での測定において、所望される非常に低い値の熱膨張率を有する。

【0059】

別の例を表2および3に示す。表2は原材料ガラスの組成と特性とを示す。表2に記載する結晶相は、失透の上限温度を決定的にする結晶相である。表3は、得られるガラスセラミックのセラミック化条件および特性を示す。

【0060】

実施例において、高温調質剤を良好な気泡質を得るために使用した。組成物成分 SnO_2 を還元剤として、および高温で効果的な調質剤として使用する。ガラス産業で常用される原材料を使用し、高周波数により加熱された4lの焼成シリカガラスるつぼ中で、原材料ガラスを約1750の温度で溶融した。混合物が完全に溶融した後、調質を1975で1時間行った。ガラス溶融物の粘度が低いために、泡が多く生じ、それにより高温で良好な気泡質が得られる。調質ガラス溶融物を取り出す前に、温度を約1750に低下させ、注入により約170×250×50mmの鋳物を製造した。応力を除くため、鋳物を冷却オープン中で室温まで冷却し、ガラスの変換温度を約15下回る温度で開始した。この鋳物から測定用の試験サンプルを製造した。

【0061】

表2および3の比較例8、9および10は、 Al_2O_3 および/または Sb_2O_3 で調質しかつ特性をすでに至適化された、市販のガラスセラミックに相当する。

【0062】

失透上限温度(UDT)は、所望されるように、ガラスの加工温度 V_A を下回る(表2)。UDTで生じる重要な結晶相を表に記載する。UDTを測定するために、ガラスを白金るつぼ中で溶融する。白金るつぼを次に加工温度範囲の種々の温度で5時間保持する。最初の結晶が生じる最大温度がUDTを決定する。

【0063】

セラミック化を更なる例で実施した。核形成および結晶化条件を表3に示す。加熱速度は表1の例と同様である。主要結晶相として高温石英混晶を含有するので、例では、室温~

10

20

30

40

50

700 の温度範囲で測定される熱膨張において所望の非常に低い値を示す。

【0064】

必要とされる低い光透過率は、 As_2O_3 または Sb_2O_3 を使用しなくても、本発明の実施例で達成される。温度/時間負荷容量は、実際、比較例よりも向上している。その後の焼き鈍し時に、熱膨張および透過率（暗色化後）はかなり少ない範囲に変化する。本発明のガラスセラミックの圧縮および関連の圧縮応力が改善される。使用される焼き鈍しの条件を表3に記載する。圧縮は、長さ100mmのロッドが焼き鈍し時に変化する長さとして測定される。本発明のガラスセラミックの耐酸性は、DIN12116により表面を研磨されたプレートの材料試験において測定される。表3は、試験プレートの酸処理時の損失重量およびDINクラスでの分類の両方を示している。

10

【0065】

例28は、 V_2O_5 で着色した透明ガラスセラミックを記載する。表3は、主要結晶相として高温石英混晶を含有するガラスセラミックの特性を示す。1100 で2時間の付加的な熱処理により、透明なガラスセラミックを、ケアタイト混晶を主要結晶相として含有する白色ガラスセラミックへと変換した。

【0066】

【表1】

表1：透明ガラスセラミックおよびV₂O₅で着色した
ガラスセラミックの組成ならびに特性

| 例 | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------------|--|--|--------------|
| 出発組成(質量%) : | | | |
| Li ₂ O | 3.8 | 3.8 | 3.8 |
| Na ₂ O | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| K ₂ O | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| MgO | 0.9 | 0.9 | 0.9 |
| BaO | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| ZnO | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Al ₂ O ₃ | 21.5 | 21.5 | 21.5 |
| SiO ₂ | 66.5 | 66.5 | 66.5 |
| TiO ₂ | 2.4 | 2.4 | 2.4 |
| ZrO ₂ | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| 着色酸化物(質量%) : | | | |
| V ₂ O ₅ | - | 0.3 | 0.3 |
| 還元剤(質量%) : | | | |
| Sb ₂ O ₃ | 1.5 | 1.5 | - |
| SnO ₂ | - | - | - |
| その他 | - | - | - |
| セラミック化条件 : | | | |
| 核形成 | 740°C; 0.5 h | 740°C; 0.5 h | 740°C; 0.5 h |
| 結晶化 | 890°C; 0.5 h | 890°C; 0.5 h | 890°C; 0.5 h |
| メスバウア測定 : | | | |
| ガラス質 | Sb ³⁺ のみ | Sb ³⁺ のみ | - |
| セラミック化 | Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺ = 99/1 | Sb ³⁺ /Sb ⁵⁺ = 92/8 | - |
| 特性、セラミック化 : | | | |
| 熱膨張 (10 ⁻⁶ /K) | 0.04 | 0.05 | 0.02 |
| 着色 : | 透明 | 暗色化 | 淡緑色 |
| 光透過率 τ (%), 4 mm 厚 | 82.7 | 0.6 | 29.5 |
| 700 nmでの透過率 (%), 4 mm 厚 | 88.1 | 12.8 | 67.0 |
| 1600 nmでの IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 87.3 | 77.1 | 84.0 |

10

20

30

40

【 0 0 6 7 】

【 表 2 】

| 例 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------------------------------|---|---|-----------------|---------------|
| 出発組成(質量%) : | | | | |
| Li ₂ O | 3.8 | 3.8 | 3.8 | 5.3 |
| Na ₂ O | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.1 |
| K ₂ O | 0.2 | 0.2 | 0.2 | - |
| MgO | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.1 |
| BaO | 1.0 | 1.0 | 1.0 | - |
| ZnO | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 0.8 |
| Al ₂ O ₃ | 21.5 | 21.5 | 21.5 | 26.0 |
| SiO ₂ | 66.5 | 66.5 | 66.5 | 63.0 |
| TiO ₂ | 2.4 | 2.4 | 2.4 | 4.9 |
| ZrO ₂ | 1.7 | 1.7 | 1.7 | - |
| 着色酸化物(質量%) : | | | | |
| V ₂ O ₅ | - | 0.2 | 0.3 | 0.3 |
| 還元剤(質量%) : | | | | |
| Sb ₂ O ₃ | - | - | - | - |
| SnO ₂ | 0.3 | 0.3 | - | - |
| その他 | - | - | フォーミング ガス | 0.1 活性炭 |
| セラミック化条件 : | | | | |
| 核形成 | 740°C; 0.5 h | 740°C; 0.5 h | 740°C; 0.5 h | 680°C; 2 h |
| 結晶化 | 890°C; 0.5 h | 890°C; 0.5 h | 890°C; 0.5 h | 800°C; 2 h |
| メスバウア測定 : | | | | |
| ガラス質 | Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 34/66 | Sb ²⁺ /Sb ⁴⁺ = 30/70 | - | - |
| セラミック化 | Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 30/70 | Sn ²⁺ /Sb ⁴⁺ = 1/99 | - | - |
| 特性、セラミック化 : | | | | |
| 熱膨張 (10 ⁻⁶ /K) | 0.01 | 0.03 | 0.13 | -0.24 |
| 着色 : | 透明 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 |
| 光透過率 τ (%), 4 mm 厚 | 84.2 | 1.1 | 0.0 | 0.0 |
| 700 nm での透過率 (%), 4 mm 厚 | 88.8 | 18.7 | 1.0 | 0.2 |
| 1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 87.6 | 79.2 | 67.8 | 67.1 |

10

20

30

【 0 0 6 8 】

【 表 3 】

40

表2：本発明のガラスセラミックを比較ガラスセラミック
(例8, 9および10)の原材料ガラスの組成および特性

| 例 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|--------|-------|
| 原材料組成 (質量%) : | | | | | |
| Li ₂ O | 4.0 | 3.5 | 3.7 | 3.9 | 3.7 |
| Na ₂ O | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.4 | 0.5 |
| K ₂ O | 0.3 | 0.2 | - | 0.3 | - |
| MgO | 0.8 | 1.2 | 0.45 | 1.15 | 0.5 |
| CaO | - | - | - | - | - |
| SrO | - | - | - | - | - |
| BaO | - | 0.8 | 2.0 | - | 2.0 |
| ZnO | 0.4 | 1.6 | 1.66 | 0.85 | 1.7 |
| Al ₂ O ₃ | 19.9 | 19.1 | 21.7 | 19.9 | 22.2 |
| SiO ₂ | 68.1 | 68.1 | 64.24 | 69.0 | 64.8 |
| TiO ₂ | 4.8 | 2.6 | 2.35 | 2.4 | 2.4 |
| ZrO ₂ | - | 1.8 | 1.67 | 1.7 | 1.7 |
| SnO ₂ | - | - | - | 0.1 | 0.2 |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | - |
| V ₂ O ₅ | 0.10 | 0.16 | 0.28 | 0.3 | 0.3 |
| その他 | 1.3 As ₂ O ₃ | 0.64 As ₂ O ₃ | 1.21 Sb ₂ O ₃ 0.24 As ₂ O ₃ | - | - |
| 特性、原材料ガラス: | | | | | |
| Tg (°C) | 690 | 681 | 674 | 681 | 683 |
| V _A (°C) | 1 333 | 1 339 | 1 314 | 1 343 | 1 313 |
| 失透挙動: | | | | | |
| UDT (°C) | 1 240 | 1 260 | 1 280 | 1 240 | 1 308 |
| 結晶相 | ムライト | ムライト、 バデレライト | ムライト、 バデレライト | バデレライト | ムライト |

10

20

【0069】

【表4】

30

| 例 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------------------------------|-------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| 原材料組成(質量%) | | | | | | |
| Li ₂ O | 3.45 | 3.4 | 3.95 | 3.56 | 3.6 | 3.75 |
| Na ₂ O | 0.6 | 0.6 | 0.3 | 0.5 | 0.25 | 0.65 |
| K ₂ O | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | - |
| MgO | 0.2 | 1.0 | 0.9 | - | 1.1 | 0.9 |
| CaO | - | - | - | 0.25 | - | 0.35 |
| SrO | - | - | - | - | - | - |
| BaO | 1.2 | - | 0.7 | 1.3 | 0.88 | 0.9 |
| ZnO | 1.8 | 0.67 | - | 1.5 | 1.55 | 1.5 |
| Al ₂ O ₃ | 19.1 | 21.2 | 21.2 | 20.5 | 19.3 | 20.5 |
| SiO ₂ | 68.2 | 68.6 | 67.9 | 67.5 | 68.3 | 67.08 |
| TiO ₂ | 3.77 | 2.0 | 2.25 | 2.12 | 2.6 | 2.42 |
| ZrO ₂ | 1.0 | 1.88 | 2.13 | 2.0 | 1.85 | 1.55 |
| SnO ₂ | 0.06 | 0.12 | 0.21 | 0.3 | 0.14 | - |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | - | 0.15 |
| V ₂ O ₅ | 0.22 | 0.33 | 0.26 | 0.27 | 0.23 | 0.25 |
| その他 | - | - | - | - | - | - |
| 特性、原材料ガラス: | | | | | | |
| Tg (°C) | 686 | 699 | 708 | 693 | 685 | 676 |
| V _A (°C) | 1 360 | 1 354 | 1 345 | 1 358 | 1 335 | 1 326 |
| 失透挙動: | | | | | | |
| UDT (°C) | 1 240 | 1 350 | 1 330 | 1 355 | 1 293 | 1 265 |
| 結晶相 | ムライト | ムライト、 バデレライト | バデレライト | バデレライト | バデレライト | バデレライト |

10

20

【 0 0 7 0 】

【 表 5 】

| 例 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 原材料組成(質量%) : | | | | | |
| Li ₂ O | 3.67 | 3.73 | 4.0 | 3.9 | 3.91 |
| Na ₂ O | 0.5 | 0.5 | 0.3 | 0.7 | 0.68 |
| K ₂ O | - | - | 0.3 | - | 0.26 |
| MgO | 0.47 | 0.48 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| CaO | - | - | - | - | - |
| SrO | - | 1.36 | - | - | - |
| BaO | 2.0 | - | - | - | - |
| ZnO | 1.69 | 1.72 | 0.4 | 1.7 | 1.7 |
| Al ₂ O ₃ | 21.9 | 22.05 | 21.4 | 20.37 | 20.53 |
| SiO ₂ | 64.0 | 65.74 | 68.5 | 68.0 | 67.7 |
| TiO ₂ | 2.35 | 2.39 | 2.3 | 2.44 | 2.45 |
| ZrO ₂ | 1.65 | 1.67 | 1.7 | 1.59 | 1.5 |
| SnO ₂ | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| P ₂ O ₅ | 1.28 | - | - | - | - |
| V ₂ O ₅ | 0.29 | 0.26 | 0.2 | 0.2 | 0.06 |
| その他 | - | - | - | - | - |
| 特性、原材料ガラス: | | | | | |
| Tg (°C) | 680 | 683 | 693 | 675 | 678 |
| V _A (°C) | 1 310 | 1 314 | 1 349 | 1 336 | 1 325 |
| 失透挙動: | | | | | |
| UDT (°C) | 1 275 | 1 305 | 1 305 | 1 270 | 1 280 |
| 結晶相 | ムライト | ムライト | ムライト | パデレライト | パデレライト |

10

20

【 0 0 7 1 】

【 表 6 】

| 例 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|--------------------------------|--------|-------|-----------------|-------|--------|
| 原材料組成(質量%): | | | | | |
| Li ₂ O | 3.9 | 3.86 | 3.87 | 3.84 | 4.25 |
| Na ₂ O | 0.6 | 0.4 | 0.41 | 0.42 | 0.4 |
| K ₂ O | 0.3 | 0.18 | 0.12 | 0.12 | 0.21 |
| MgO | 0.73 | 0.73 | 0.96 | 1.04 | 1.2 |
| CaO | 0.28 | - | - | - | - |
| SrO | - | - | - | - | - |
| BaO | - | - | - | - | - |
| ZnO | 1.5 | 1.7 | 1.75 | 1.74 | - |
| Al ₂ O ₃ | 21.4 | 21.4 | 21.4 | 21.15 | 22.7 |
| SiO ₂ | 67.0 | 67.05 | 67.03 | 66.56 | 65.54 |
| TiO ₂ | 2.47 | 3.25 | 2.48 | 4.87 | 2.18 |
| ZrO ₂ | 1.56 | 1.25 | 1.7 | - | 1.95 |
| SnO ₂ | 0.18 | 0.12 | 0.2 | 0.2 | 0.24 |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | 1.33 |
| V ₂ O ₅ | 0.08 | 0.06 | 0.08 | 0.06 | - |
| その他 | - | - | - | - | - |
| 特性、原材料ガラス: | | | | | |
| T _g (°C) | 686 | 680 | 688 | 664 | 684 |
| V _A (°C) | 1 329 | 1 320 | 1 323 | 1 306 | 1 320 |
| 失透挙動: | | | | | |
| UDT (°C) | 1 285 | 1 295 | 1 265 | 1 285 | 1 295 |
| 結晶相 | バデレライト | ムライト | ムライト、 バデレライト | ムライト | バデレライト |

10

20

【 0 0 7 2 】

【 表 7 】

表 3 : 本発明のガラスセラミックおよび比較ガラスセラミック
(例 8, 9 および 10) のセラミック化条件および特性

| 例 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| セラミック化条件 : | | | | | | |
| 核形成 | 675°C; 15 min | 750°C; 15 min | 750°C; 15 min | 760°C; 15 min | 765°C; 15 min | 760°C; 15 min |
| 結晶化 | 900°C; 15 min | 903°C; 15 min | 887°C; 15 min | 892°C; 15 min | 889°C; 15 min | 919°C; 15 min |
| 特性、セラミック化 : | | | | | | |
| 熱膨張 ($10^{-6}/K$) | -0.04 | -0.03 | -0.13 | 0.02 | -0.08 | -0.01 |
| 耐酸性 損失重量 : (mg/dm ²) DIN クラス | 0.5 1 | 1.2 2 | 3.3 3 | 0.6 1 | 2.1 3 | 0.7 1 - 2 |
| 着色 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 |
| 光透過率 τ (%), 4 mm 厚 | 1.4 | 1.0 | 1.6 | 0.5 | 0.1 | 0.0 |
| 700 nm での 透過率 (%), 4 mm 厚 | 17.3 | 17.7 | 23.2 | 11.7 | 5.7 | 3.4 |
| 1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 77.0 | 78.9 | 79.8 | 73.0 | 74.5 | 79.4 |
| 温度/時間負荷後の特性の変化 : | | | | | | |
| 850°C、32.3 h 後の熱膨張 ($10^{-6}/K$) | 0.84 | 0.16 | 0.33 | -0.01 | 0.0 | -0.06 |
| 700°C、15 h 後の 圧縮 ($\mu m/100 mm$) | 17 | 14 | 23 | 7 | 10 | 5 |
| 800°C、100 h 後の 700 nm での 透過率 (%), 4 mm 厚 | 22.2 | 10.9 | 11.1 | 10.6 | 5.9 | 4.8 |
| 800°C、100 h 後の 1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 73.7 | 77.3 | 77.1 | 72.7 | 73.9 | 78.6 |

10

20

30

【 0 0 7 3 】

【 表 8 】

| 例 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| セラミック化条件： | | | | | |
| 核形成 | 775°C; 15 min | 785°C; 15 min | 765°C; 15 min | 750°C; 15 min | 755°C; 15 min |
| 結晶化 | 916°C; 15 min | 916°C; 15 min | 915°C; 15 min | 904°C; 15 min | 891°C; 15 min |
| 特性、セラミック化： | | | | | |
| 熱膨張 ($10^{-6}/K$) | 0.20 | -0.01 | -0.51 | 0.05 | 0.13 |
| 耐酸性損失重量： (mg/dm^2) DIN クラス | 0.6 1 | 1.2 2 | 1.6 3 | 0.7 2 | 1.4 2 |
| 着色 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 |
| 光透過率 τ (%), 4 mm 厚 | 1.5 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.1 |
| 700 nm での透過率 (%), 4 mm 厚 | 18.9 | 12.2 | 7.5 | 9.1 | 5.4 |
| 1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 74.3 | 70.6 | 70.5 | 70.5 | 74.0 |
| 温度/時間負荷後の特性の変化： | | | | | |
| 850°C、32.3 h 後の熱膨張 ($10^{-6}/K$) | 0.34 | 0.08 | -0.39 | 0.01 | 0.49 |
| 700°C、15 h 後の圧縮 ($\mu m/100 mm$) | 5 | 4 | 8 | 7 | 9 |
| 800°C、100h 後の 700 nm での透過率 (%), 4 mm 厚 | 18.2 | 11.2 | 5.7 | 7.5 | 4.5 |
| 800°C、100h 後の 1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 73.7 | 70.2 | 71.9 | 69.3 | 73.2 |

10

20

30

【 0 0 7 4 】

【 表 9 】

| 例 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| セラミック化条件： | | | | | |
| 核形成 | 760°C; 15 min | 760°C; 15 min | 775°C; 15 min | 775°C; 15 min | 750°C; 15 min |
| 結晶化 | 890°C; 15 min | 890°C; 15 min | 908°C; 15 min | 891°C; 15 min | 889°C; 15 min |
| 特性、セラミック化： | | | | | |
| 熱膨張 ($10^{-6}/K$) | -0.18 | -0.15 | -0.22 | -0.16 | 0.05 |
| 耐酸性損失重量： (mg/dm ²) DIN クラス | 3.9 3 | 2.3 3 | 0.6 1 | 0.6 1 | 0.9 2 |
| 着色 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 |
| 光透過率 τ (%), 4 mm 厚 | 0.1 | 1.7 | 1.9 | 0.1 | 0.5 |
| 700 nm での透過率 (%), 4 mm 厚 | 4.1 | 22.0 | 24.0 | 4.9 | 14.0 |
| 1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 71.3 | 73.9 | 78.8 | 74.8 | 84.0 |
| 温度/時間負荷後の特性の変化： | | | | | |
| 850°C、32.3 h 後の熱 膨張 ($10^{-6}/K$) | -0.10 | -0.13 | -0.11 | -0.20 | 0.0 |
| 700°C、15 h 後の圧縮 ($\mu\text{m}/100 \text{ mm}$) | 9 | 11 | 3 | 8 | 8 |
| 800°C、100 h 後の 700 nm での 透過率 (%), 4 mm 厚 | 4.1 | 23.7 | 22.5 | 2.9 | 9.8 |
| 800°C、100 h 後の1600 nmでの IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 72.5 | 74.6 | 78.9 | 71.5 | 84.4 |

10

20

30

【 0 0 7 5 】

【 表 1 0 】

| 例 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| セラミック化条件： | | | | | |
| 核形成 | 760°C; 15 min | 760°C; 15 min | 765°C; 15 min | 695°C; 15 min | 740°C; 60 min |
| 結晶化 | 894°C; 15 min | 892°C; 15 min | 895°C; 15 min | 896°C; 15 min | 898°C; 15 min |
| 特性、セラミック化： | | | | | |
| 熱膨張 ($10^{-6}/K$) | -0.06 | -0.15 | -0.15 | 0.16 | 0.03 |
| 耐酸性損失重量： (mg/dm ²) DIN クラス | 0.8 2 | 0.6 1 | 0.5 1 | 0.3 1 | 2.3 3 |
| 着色 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 暗色化 | 透明 |
| 光透過率 τ (%), 4 mm 厚 | 0.4 | 0.3 | 0.7 | 0.1 | 84.2 |
| 700 nm での透過率 (%), 4 mm 厚 | 13.7 | 9.2 | 18.4 | 4.4 | 89.1 |
| 1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 83.6 | 84.7 | 82.1 | 83.0 | 87.8 |
| 温度/時間負荷後の特性の変化： | | | | | |
| 850°C、32.3 h 後の熱 膨張 ($10^{-6}/K$) | -0.16 | -0.16 | -0.14 | 0.15 | 0.07 |
| 700°C、15 h 後の圧縮 ($\mu m/100 mm$) | 7 | 6 | 4 | 5 | 6 |
| 800°C、100 h 後の 700 nm での 透過率 (%), 4 mm 厚 | 10.1 | 7.2 | 15.0 | 2.4 | 測定不可 |
| 800°C、100 h 後の1600 nm での IR 透過率 (%), 4 mm 厚 | 8.40 | 84.7 | 83.3 | 82.8 | 測定不可 |

10

20

30

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/16279 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C03C 10/12, 4/02 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEBERS, Friedrich [DE/DE]; Winzerstrasse 7, 55283 Nierstein (DE); NASS, Peter [DE/DE]; Obere Bogenstrasse 25, 55120 Mainz (DE); RODEK, Erich [DE/DE]; Pliniusweg 28, 55126 Mainz (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08248 (74) Gemeinsamer Vertreter: SCHOTT GLAS; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. August 2000 (24.08.2000) (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (nur für AT, BE, CA, CH, CN, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IT, LU, MC, NL, PT, SE, US): SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
Veröffentlicht: — mit internationalem Recherchenbericht
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (71) Anmelder (nur für GB, IE): CARL-ZEISS-STIFTUNG trading as SCHOTT GLAS [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (71) Anmelder (nur für JP): CARL-ZEISS-STIFTUNG [DE/DE]; 89518 Heidenheim an der Brenz (DE).

(54) Title: TRANSPARENT GLASS CERAMICS THAT CAN BE DARKENED BY ADDING VANADIUM OXIDE

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE, MIT VANADIUMOXID-ZUSATZ DUNKEL EINFÄRBBARE GLASKERAMIK

(57) Abstract: The invention relates to transparent glass ceramics that can be darkened by adding vanadium oxide, said glass ceramics containing high-quartz mixed crystals as the major crystal phase. The invention further relates to a method for producing said glass ceramics and to various uses thereof. The inventive transparent glass ceramics that contain high-quartz mixed crystals as the major crystal phase and that can be darkened by adding vanadium oxide are characterized in that the glass ceramics, except for unavoidable traces, contain none of the chemical refining agents arsenic oxide and/or antimony oxide. The darkened glass ceramics are further characterized by a light transmission factor in the visible range of $\tau < 5\%$ and an IR transmission factor at 1600 nm of greater 65% for glass ceramics of 4 mm thickness. Said transmission factors are adjusted by combining the vanadium oxide as the colorant with at least one solid, liquid and/or gaseous reducing agent added to the glass melt.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung hat transparente mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase und Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendungen der Glaskeramiken zum Gegenstand. Bei den erfindungsgemässen transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, ist vorgesehen, dass die Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, keines der chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid enthält und die dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von grösser 65% für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist, die durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt ist.

WO 02/16279 A1

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

Transparente, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramik

Die Erfindung hat eine transparente mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase und ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum Gegenstand.

Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase sind bekannt. Eine Schlüsseleigenschaft dieser Glaskeramiken ist, daß mit ihnen Werkstoffe herzustellen sind, die in einem vorgegebenen Temperaturbereich über äußerst niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten verfügen. In der Regel wird das thermische Ausdehnungsverhalten so eingestellt, daß die Werkstoffe im Bereich ihrer Anwendungstemperaturen über thermische Nullausdehnung verfügen. So wird z.B. bei Anwendung als Substratmaterial, Waferstages oder Spiegelträger für Teleskope die thermische Ausdehnung in der Gegend der Raumtemperatur minimiert. Bei Anwendung als transparente Kaminsichtscheibe oder dunkel eingefärbte Kochflächen wird die thermische Nullausdehnung in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und ca. 700 °C auf möglichst niedrige Werte eingestellt.

In transparenter Form z. B. bei Anwendung als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe oder Kochgeschirr wird in der Regel hohe Transparenz, bevorzugt eine Lichttransmission im Sichtbaren größer als 80 % und ein definiert eingestellter Farbort gewünscht. Bei Anwendung als Kochfläche ist eine dunkle Einfärbung gewünscht, die vor der Durchsicht auf die technischen Aufbauten unter der Kochfläche schützt. Gewünscht ist ein Transmissionsverhalten, daß es erlaubt, während des Betriebs, auch bei niedriger Leistung, die Heizelemente gut zu erkennen, während sie im unbenutzten Zustand durch die Kochfläche abgedeckt werden sollen. Dabei dürfen andererseits bei hohen Heizleistungen, insbesondere beim Einsatz von hellen Halogenstrahlern, die Augen nicht geblendet oder durch schädliche Strahlungen gefährdet werden. Im IR-Bereich soll die Transmission möglichst hohe Werte erreichen, damit die Wärmestrahlung direkt auf den Topfboden wirken kann, um so die Regelung und die Ankochgeschwindigkeit zu verbessern. Gewünscht ist also eine Kombination von definiert eingestellter hoher Absorption im Sichtbaren kombiniert mit niedriger Absorption im IR. Diese Forderungen werden für eine 4 mm dicke Probe mit einer Lichttransmissi-

on gemessen nach DIN 5033, im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65% gewährleistet.

Bei der großtechnischen Herstellung von Glaskeramiken werden Arsen- und/oder Antimonoxid als Läutermittel eingesetzt. Diese Läutermittel sind verträglich mit den geforderten Glaskeramikereigenschaften und führen zu guten Blasenqualitäten bzw. geringen Blasenanzahlen bei der Schmelze. Auch wenn diese Stoffe im Glas fest im Gerüst eingebunden sind, so sind sie doch unter Sicherheits- und Umweltschutzaspekten nachteilig, weil bei der Rohstoffgewinnung, Aufbereitung und wegen der Verdampfung bei der Schmelze, sowie bei Nachverarbeitungsprozessen besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden müssen. Bei der Entsorgung ausgedienter Glaskeramik-Produkte und der Stäube und Schlämme aus der Produktion beeinträchtigt der Arsen- bzw. Antimon-Gehalt die Recycling- und Deponiefähigkeit. Beim Recycling sind diese Stoffe oftmals unerwünscht. Stäube und Schlämme sind wegen ihrer großen Oberfläche aufgrund der Grenzwerte zur Lässigkeit von Arsen bzw. Antimon in der Regel nur auf Sondermülldeponien zu entsorgen.

Es ist bekannt, daß die Herstellung von Glaskeramikprodukten in verschiedenen Stufen abläuft. Nach der Schmelze und Heißformgebung wird das Material üblicherweise unter die Transformationstemperatur des Glases abgekühlt. Anschließend wird das Ausgangsglas durch gesteuerte Kristallisation in den glaskeramischen Artikel überführt. Diese Keramisierung erfolgt in einem zweistufigen Temperaturprozeß bei dem zunächst durch Keimbildung bei einer Temperatur zwischen 600°C und 800°C Keime, üblicherweise aus zirkontitanhaltigen Mischkristallen, erzeugt werden. Bei anschließender Temperaturerhöhung wachsen bei der Kristallisationstemperatur die Hochquarz-Mischkristalle auf diesen Keimen auf.

Durch die Glaskeramik-Zusammensetzung muß sichergestellt sein, daß bei der Heißformgebung des glaskeramischen Artikels noch keine unerwünschte Kristallisation (Entglasung) auftritt und andererseits bei der nachfolgenden Keramisierung ein gutes und steuerbares Kristallisationsverhalten mit akzeptablen Prozeßzeiten erreicht wird. Bei vielen Formgebungsprozessen so z.B. auch beim Walzen von Platten, die als Kochflächen Verwendung finden, findet die Formgebung in der Nähe der Verarbeitungstemperatur V_g des Glases (Viskosität $\eta = 10^4$ dPas) statt. Für das Entglasungsverhalten muß dabei gewährleistet sein, daß die obere

Entglasungstemperatur der Schmelze nicht oberhalb der Verarbeitungstemperatur zu liegen kommt. Ansonsten werden sich unerwünschte Kristalle im Glas kaum vermeiden lassen. Aufgrund ihrer Größe und des Wachstums während der Keramisierung zu noch größeren Kristallen wirkt sich die Entglasung schädlich für die Festigkeit der glaskeramischen Artikel aus. Bei besonders großen Kristallen können diese sogar besonders in transparenten Glaskeramiken visuell auffällig werden.

Neben den genannten Schlüsselanforderungen an Glaskeramiken, basierend auf Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, wie z.B. niedrige thermische Ausdehnung im relevanten Anwendungsbereich, Transparenz bzw. dunkle Einfärbbarkeit, gibt es eine Reihe weiterer wichtiger Anforderungen abhängig von der jeweiligen Anwendung. So ist bei längerem Einsatz bei hohen Temperaturen wie z.B. Kaminsichtscheiben oder Kochflächen eine hohe Temperatur/Zeit-Belastbarkeit erforderlich. Der für das gute Thermoschockverhalten verantwortliche niedrige Ausdehnungskoeffizient darf sich unter der thermischen Belastung während des Einsatzes nicht unzulässig verändern. Mit der thermischen Belastung beim praktischen Einsatz einhergehende Gefügeänderungen verbunden mit Längenänderungen (Compaction) dürfen nicht zu lokalen Zugspannungen und damit verbunden unzulässigen Festigkeiterniedrigungen führen. Besonders kritisch ist dieses Phänomen bei Kochflächen, bei denen thermisch belastete Bereiche (die Kochzonen) an Bereiche, die im wesentlichen bei Raumtemperatur verbleiben, angrenzen. In diesem Grenzbereich dürfen keine unzulässig hohen Compaction-Spannungen auftreten. Bei vielen Anwendungen werden hohe Anforderungen an die chemische Beständigkeit der glaskeramischen Artikel gestellt. Kaminsichtscheiben haben oftmals direkten Kontakt mit schwefelhaltigen Abgasen, bei Anwendungen als Kochflächen wirken oft säurehaltige Bestandteile, z.B. beim Überkochen von Nahrungsbestandteilen oder bei Verwendung von säurehaltigen Haushaltsreinigern auf die Kochfläche ein, was im Bereich hoher Temperaturen noch mit einer zusätzlichen Belastung verbunden ist. Bei der Anwendung als Kochfläche ist es weiterhin hinsichtlich der Temperatur/Zeit-Belastbarkeit von Nachteil, wenn sich die Bereiche der Kochzonen mit thermischer Belastung im Einsatz bzgl. ihrer Transmission verändern. Bei diesem Effekt, auch als "Nachdunklung" bezeichnet, führt die Temperatur/Zeit-Belastung zu einem weiteren Absinken der Transmission im Bereich der heißen Kochzone und damit zu störenden Farbunterschieden zwischen Kochzonen und Kaltbereichen der Kochfläche.

Für Anwendungen bei denen es nicht auf die sehr niedrige oder thermische Nullausdehnung ankommt, sondern bei der die Höhe der Temperaturbelastbarkeit im Vordergrund steht, sollte es möglich sein, die bevorzugt Hochquarz-Mischkristalle enthaltende Glaskeramik in Keatit-Mischkristall enthaltende Glaskeramik umzuwandeln. Diese Umwandlung erfolgt bei akzeptablen Prozeßzeiten in einem Temperaturbereich von ca. 900°C bis 1200°C. Die bevorzugt Keatit-Mischkristalle enthaltenden Glaskeramiken verfügen über einen thermischen Ausdehnungskoeffizient zwischen Raumtemperatur und 700°C in der Größenordnung von ungefähr $1 \times 10^{-6}/K$. In der Regel besitzen Glaskeramiken mit Keatit-Mischkristall als Hauptphase über einen transluzenten oder weißen Farbton. Bei Zusatz von Farboxiden wird der Weißton entsprechend der Farbwirkung des Farboxids überfärbt.

Bekannte Glaskeramiken, die die Einfärbung mit Vanadiumoxid ermöglichen und zu großtechnisch hergestellten Glaskeramikprodukten geführt haben, werden mit Arsen und/oder Antimonoxid geläutert.

Die EP 0437228 A1 beschreibt eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, die in eine weiße opake Glaskeramik mit Keatit-Mischkristallen umwandelbar ist, wobei die Zusammensetzung notwendigerweise Arsen- und Antimonoxid ($As_2O_3+Sb_2O_3=0,5-1,5$ Gew.-%) enthält.

Die EP 0220333 B1 beschreibt ebenfalls eine Glaskeramik die notwendigerweise Antimon und/oder Arsenoxid ($Sb_2O_3+As_2O_3=0,5-2,5$ Gew.-%) enthält.

Die EP 0156479 B1 beschreibt ein Verfahren zum Läutern eines geschmolzenen Lithium-Alumino-Silicat-Glases mit dem Läutermittel Cerdioxid oder Cerat-Verbindungen. Die beschriebenen Gläser sind frei von Arsen und Antimon, die Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid ist jedoch nicht ausreichend. Selbst bei vergleichsweise hohen V_2O_5 -Gehalten $\geq 0,5$ Gew.-% wird bei 630 nm eine sehr hohe Transmission von ≥ 23 % gemessen. Auch die beschriebenen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 700°C von $4,9 - 9,5 \times 10^{-7}/K$ sind für die Verwendung als dunkel eingefärbte Kochfläche nachteilig.

Es ist bekannt, daß SnO_2 in Glaskeramiken als Keimbildner Verwendung finden kann. Dies wird genutzt, um den Gehalt an dem Keimbildner TiO_2 zu verringern.

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

- 5 -

Damit ist es möglich, transparente Glaskeramiken zu erhalten, die aufgrund niedrigen Gehaltes an dem störenden Eisen/Titan-Komplex über eine sehr geringe Eigenfärbung verfügen. So beschreibt die JP 09169542 A eine transparente Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase und einer Zusammensetzung, die 0 - 1 Gew.-% TiO_2 und 1 - 4 Gew.-% SnO_2 enthält. Zum Erzielen hoher Transparenz wird Arsenoxid als Läutermittel eingesetzt. Die hohen SnO_2 -Gehalte ≥ 1 Gew.-% wirken sich negativ auf das Entglasungsverhalten aus.

Es ist Aufgabe der Erfindung, transparente Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen, wobei die Glaskeramiken durch Zusatz von Vanadiumoxid dunkel einfärbbar sein sollen. Die dunkel eingefärbten Glaskeramiken sollen im Sichtbaren über einen Lichttransmissionsgrad $\tau < 5$ % kombiniert mit einer IR-Transmission bei 1600 nm von $\tau > 65$ % verfügen. Ferner sollen die Glaskeramiken über eine hohe Entglasungsfestigkeit verfügen und für Anwendungen bei hoher Temperaturbelastung über eine hohe Temperatur-/Zeitbelastbarkeit hinsichtlich Änderungen ihrer Eigenschaften wie z. B. thermischer Ausdehnung, Compaction, Compaction-Spannung, Transmission und über eine gute chemische Beständigkeit verfügen, damit sie in transparenter bzw. in dunkel eingefärbter Form ein breites Anwendungsspektrum abdecken können.

Diese Aufgabe wird durch eine Glaskeramik gemäß Anspruch 1 und durch ein Verfahren gemäß Anspruch 15 gelöst.

Bei der erfindungsgemäßen transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, ist vorgesehen, daß die Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, keines der chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid enthält und die dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 5$ % und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65 % für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist, die durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt ist.

Die Glaskeramiken zeichnen sich also durch eine Zusammensetzung ohne Verwendung von Arsen- und/oder Antimonoxid als Läutermittel aus, welche in bekannten Glaskeramiken als Redoxpartner für das im Gläserüst eingebaute Vanadium während der Keramisierung dienen und somit für die Einfärbung durch Vanadium eine ursächliche Rolle spielen. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, spielen die Läutermittel Arsen- und Antimonoxid jedoch eine Schlüsselrolle als Redoxpartner bei der Überführung des Vanadiums in den färbenden Zustand. Diese Einfärbung findet statt, wenn die Ausgangsgläser in die Glaskeramik umgewandelt werden. Die Eliminierung der genannten Läutermittel wird erschwert, wenn eine kontrollierte Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid erhalten bleiben soll. Die Untersuchungen werden an späterer Stelle ausführlich dargelegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramik mit Hochquarzmischkristallen als vorherrschende Kristallphase, zeichnet sich dadurch aus, daß, bis auf unvermeidliche Spuren, auf die chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid verzichtet und die dunkel eingefärbte Glaskeramik mit einer Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und einer IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65 % für die 4 mm dicke Glaskeramik durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt wird.

Es ist wirtschaftlich vorteilhaft, wenn aus einer transparenten Glaskeramik bei gleicher Grundzusammensetzung durch Zusatz von Vanadiumoxid eine dunkle Einfärbung erreicht werden kann. Hinsichtlich der Fertigungslogistik, sind Rohstoffbeschaffung, Rohstoffbevorratung und Gemengeherstellung einfacher zu bewerkstelligen. Scherben aus der transparenten Glaskeramik können bei der Schmelze der eingefärbten Glaskeramik verwendet werden. Aufgrund der geringfügigen Zusammensetzungsunterschiede sind Viskositäts- und Keramisierungsverhalten ähnlich, so daß die Schmelztemperaturen, Formgebungsparameter und die Keramisierungsbedingungen in den Fertigungsanlagen beibehalten werden können oder nur geringfügig modifiziert werden müssen.

Obwohl auf die ohnehin umweltproblematischen Läutermittel Arsen- und/oder Antimonoxid verzichtet wurde, konnten die Vorteile einer einheitlichen Grundzusammensetzung sowohl für transparente als auch dunkel eingefärbte Glaskeramiken beibehalten werden. Die Glaskeramiken können durch Zusätze von Vanadiumoxid dunkel eingefärbt werden. Die Einfärbung erfolgt während der Keramisierung, d.h. bei der Umwandlung vom glasigen in den glaskeramischen Zu-

stand. Im glasigen Ausgangszustand wird durch den Vanadiumoxid-Zusatz eine leichte Grünfärbung mit einer Lichttransmission von ca. 50 – 70 % beobachtet. In Glaskeramiken, die frei sind von Arsen- und/oder Antimonoxid tritt die Einfärbung beim Keramisieren nicht in ausreichendem Maße auf, die Farbwirkung des Vanadiums geht überraschenderweise verloren.

Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, beeinflussen die Läutermittel Arsen- und Antimonoxid auch das Entglasungsverhalten und führen zu einer Erniedrigung der oberen Entglasungstemperatur. Bei Eliminierung der genannten Läutermittel muß dafür gesorgt werden, daß das Entglasungsverhalten nicht negativ beeinträchtigt wird. Die Problematik der verschlechterten Entglasungsfestigkeit bei Eliminierung der Läutermittel Arsen- bzw. Antimonoxid wurde durch Anpassung der Zusammensetzung gelöst. Dazu wurden die für die Entglasung kritischen Kristallphasen identifiziert und die kritischen Zusammensetzungsbestandteile eingegrenzt.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramiken finden ein breites Anwendungsgebiet in transparenter bzw. dunkel eingefärbter Form und die gefundenen Zusammensetzungen, ohne Verwendung von Arsen- und/oder Antimon, zeichnen sich durch hervorragende Anwendungseigenschaften hinsichtlich ihrer Entglasungsfestigkeit, Zeit/Temperatur-Belastbarkeit, chemischer Beständigkeit aus, die über den Stand bekannter arsen-/antimonhaltiger Glaskeramiken hinaus gehen.

Die ablaufenden Mechanismen bei der Einfärbbarkeit arsen-/antimonfreier Glaskeramiken durch Vanadiumoxid wurde eingehend untersucht (Tabelle 1). Dabei bezeichnen die Beispiele 1 und 2 konventionell mit Antimonoxid geläuterte Glaskeramiken, die bei gleicher Grundzusammensetzung ohne und mit Vanadiumoxid erschmolzen wurden. Bei den angegebenen Keramisierungsbedingungen bleibt die vanadiumoxidfreie Zusammensetzung transparent, die vanadiumhaltige zeigt die gewünschte dunkle Einfärbung. Die entsprechende antimonfreie und vanadiumhaltige Zusammensetzung von Beispiel 3 verliert plötzlich ihre Einfärbbarkeit. Für das Vanadium ist charakteristisch, daß es mehrere Oxide verschiedener Wertigkeiten bilden kann, wobei Übergänge von einem Oxidationszustand in den anderen durch Verschiebung des Redoxgleichgewichts erfolgen können. Die Wertigkeitszustände des Vanadiums sind schwierig zu charakterisieren. Deshalb wurde das über Mößbauer-Messung leichter zugängliche Antimon bzw. Zinn in seinem Wertigkeitszustand charakterisiert (Tabelle 1). Es zeigt sich, daß Antimon im glasigen Ausgangszustand in 3-wertiger Form vorliegt, beim Keramisieren erfolgt ein teilweise Wertigkeitswechsel in den 5-wertigen Zustand wobei sich die

vanadiumoxidfreien bzw. -haltigen Schmelzen 1 und 2 deutlich unterscheiden. Bei Anwesenheit von Vanadium (Beispiel 2) wird deutlich mehr Antimon in den 5-wertigen Zustand überführt. Bei gleichen Herstellbedingungen und gleicher Grundzusammensetzungen unterscheiden sich die beiden Schmelzen nur in ihrem Vanadiumoxidgehalt. Es läßt sich daher folgern, daß das Antimon als Redoxpartner für die Reduktion des Vanadiums in einen niedrigeren färbenden Oxidationszustand fungiert. Dieser Redoxvorgang ist Voraussetzung für die Überführung des Vanadiumoxids in den färbenden Zustand wie das Beispiel 3 zeigt. Ohne Antimon geht die Färbewirkung des Vanadiums zum größten Teil verloren, die Lichttransmission beträgt $\tau = 29,5\%$. Bei Einsatz von Arsenoxid als Läutermittel wird ein entsprechender Redoxvorgang aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Arsen und Antimon erfolgen können. Der beschriebene Redoxvorgang des Vanadiums ist ein notwendiger Prozeß in der Kette, die vom nicht färbenden Vanadium zum färbenden führt. Unsere Untersuchungen zeigten weiterhin, daß nicht alles Vanadium in den färbenden Zustand überführt wird. So lassen sich mit unterschiedlichen Vanadiumoxidgehalten zwischen 0,06 und 0,4 Gew.-% vergleichbare Einfärbungen je nach Zusammensetzung und Redoxzustand bei der Schmelze erreichen. Die Zusammensetzungen mit höheren Vanadiumoxidgehalten zeigen dabei unerwünschterweise eine geringere Infrarot-Transmission. Es wird daher angenommen, daß nach dem Keramisieren das Vanadium in verschiedenen Anteilen von färbendem und nicht färbenden Zustand vorliegt, wobei auch das im Sichtbaren nicht färbende Vanadium im Infraroten die Transmission absenkt. In bekannten Glaskeramikkzusammensetzungen zeigen neben der dominierenden Komponente Arsen/Antimon als Redoxpartner auch hohe Gehalte an TiO_2 eine geringe aber nicht ausreichende Unterstützung der Einfärbung durch Vanadium.

Die Einfärbung über das Farboxid Vanadiumoxid wird gegenüber anderen Farboxiden bevorzugt, weil dieses über die Kombination von hoher Absorption im Sichtbaren und niedriger Absorption im Infraroten verfügt. Damit ist es möglich, im Sichtbaren einen Lichttransmissionsgrad von $\tau < 5\%$ zu erreichen, kombiniert mit einer Infrarot-Transmission bei 1600 nm von größer als 65 %. Bei Verwendung wirksamer Reduktionsmittel für V_2O_5 ist es sogar möglich die geforderte niedrige Lichttransmission kombiniert mit einer IR-Transmission bei 1600 nm von $> 70\%$ und $> 80\%$ zu erreichen.

Bevorzugt weist die transparente, nicht eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau > 80\%$ und die durch Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüs-

sigen oder gasförmigen Reduktionsmittel dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 2,5 \%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 70 % für die 4 mm dicke Glaskeramik auf. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden diese Werte bevorzugt eingestellt. Insbeson-

dere wenn Heizkörper mit hoher Leistung, z.B. Halogenstrahler unter der Kochfläche eingesetzt werde, sollte die Lichttransmission weniger als 2,5 % betragen und die IR-Transmission bei 1600 nm größer als 70 % sein.

Die Problematik der Einfärbbarkeit arsen-/antimonfreier Glaskeramiken mit Vanadiumoxid wurde gelöst durch die Kombination des Färbemittels Vanadiumoxid mit einem bei der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmittel.

Arsen- und/oder Antimonoxid sind wirksame Läutermittel bei hohen Schmelztemperaturen um 1550 – 1650 °C wie sie für Glaskeramikzusammensetzungen notwendig sind. Mit ihnen werden sehr gute Blasenqualitäten bzw. geringe Blasenanzahlen erreicht, wie sie für viele Produkte aus Glaskeramik vorausgesetzt werden. Um die geforderten Blasenqualitäten ohne deren Verwendung zu erreichen, werden daher ein oder mehrere alternative chemische Läutermittel wie z.B. SnO₂, CeO₂, Sulfatverbindungen, Chloridverbindungen eingesetzt. Auch physikalische Läuterverfahren wie z.B. Unterdruckläuterung oder Hochtemperaturläuterung bei Temperaturen oberhalb ca. 1700 °C können die geforderten Blasenqualitäten sicherstellen. Bei besonders hohen Anforderungen an die Blasenqualität kann es notwendig werden, den Einsatz alternativer chemischer Läutermittel mit einem physikalischen Läuterverfahren zu kombinieren, wie z.B. den Einsatz von SnO₂ und Hochtemperaturläuterung oder den Einsatz von BaCl₂ und Unterdruckläuterung.

Die Zusammensetzung und die Keramisierungsbedingungen bestimmen das Gefüge und damit die Eigenschaften der Glaskeramik. Das Gefüge besteht im wesentlichen aus dem Hochquarz-Mischkristall als vorherrschender Kristallphase und einem Restglas aus Komponenten, die nicht in den Hochquarz eingebaut werden. Dieses Gefüge ist verantwortlich für das thermische Ausdehnungsverhalten über der Temperatur, das für die Glaskeramiken einen Schlüsseleigenenschaft darstellt.

Li_2O , Al_2O_3 und SiO_2 in den bevorzugten, angegebenen Grenzen sind notwendige Komponenten in der Hochquarz-Mischkristallphase. Als weitere Komponenten können MgO , ZnO und P_2O_5 in die Hochquarz-Mischkristalle eingebaut werden. Die Zugabe der Alkalien Na_2O , K_2O sowie der Erdalkalien CaO , SrO , BaO verbessert die Schmelzbarkeit und das Entglasungsverhalten des Glases. Die Gehalte sind begrenzt, weil diese Komponenten im wesentlichen in der Restglasphase der Glaskeramik verbleiben und die thermische Ausdehnung bei zu hohen Gehalten in unerwünschter Weise erhöhen. Auch können höhere Gehalte das Kristallisationsverhalten beeinträchtigen. TiO_2 und gegebenenfalls ZrO_2 und SnO_2 sind als Keimbildner erforderlich. Sie bilden während der Keimbildung Keime in hoher Dichte, die für das Aufwachsen der Hochquarz-Mischkristalle bei der Kristallisation als Unterlage dienen. Höhere Gehalte als in der Summe 6,0 Gew.-% verschlechtern das Entglasungsverhalten. Dies gilt besonders für die Komponente SnO_2 . Bei Gehalten ab 1 Gew.-% wurde beim Abkühlen und Abstehen von Laborschmelzen bereits an der Oberfläche eine spontane Bildung von Oberflächenkristallen beobachtet. Höhere Gehalte an ZrO_2 als 3 Gew.-% verschlechtern das Einschmelzverhalten des Gemenges bei der Glasherstellung, da die ZrO_2 -haltigen Rohstoffe sich durch geringe Auflösungsgeschwindigkeit in der Schmelze auszeichnen. Der TiO_2 Gehalt beträgt zwischen 1,2 und 5,5 Gew.-%. TiO_2 ist als Keimbildner unverzichtbar, der Gehalt sollte mindestens bei 1,2 Gew.-% liegen, damit eine hohe Transparenz der Glaskeramiken aufgrund hoher Keimdichte und damit geringer Kristallitgrößen erreichen werden kann. Der Gehalt sollte 5,5 Gew.-% nicht übersteigen, weil sonst das Entglasungsverhalten verschlechtert wird. Bevorzugt besitzt daher eine erfindungsgemäße Glaskeramik folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | |
|---|-----------|
| Li_2O | 2,5 - 5,5 |
| Na_2O | 0 - 3,0 |
| K_2O | 0 - 3,0 |
| $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0 - 4,0 |
| MgO | 0 - 3,0 |
| CaO | 0 - 2,5 |
| SrO | 0 - 2,0 |
| BaO | 0 - 3,5 |
| ZnO | 0 - 3,5 |
| Al_2O_3 | 18 - 27 |
| SiO_2 | 52 - 75 |
| TiO_2 | 1,2 - 5,5 |
| ZrO_2 | 0 - 3,0 |

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

- 11 -

| | |
|--|-----------|
| SnO ₂ | < 1,0 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,0 - 6,0 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 8,0, |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 – 0,6 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist, während die transparente Glaskeramik frei von V₂O₅ ist.

Vergleichbar hierzu wird in der DE 3703342 C2 eine Glaskeramik und ein Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben, wobei die Glaskeramik in der Glasmatrix dispergierten Hochquarz-Mischkristallen enthält, die ein dunkles oder schwarzes Aussehen besitzen, bei einer IR-Transmission von mindestens 80 % bei 1500 nm, über eine Biegefestigkeit von wenigsten 140 N/mm² verfügen, die Zusammensetzung als Läuermittel 0 - 2 Gew.-% As₂O₃ enthält und die Einfärbung mit 0,03 - 0,5 Gew.-% V₂O₅ erfolgt. Diese Glaskeramik eignet sich aufgrund ihrer dunklen Einfärbung bevorzugt für die Anwendung als Kochfläche.

Die in der beschriebene DE 3703342 C2 Glaskeramik läßt sich nach unseren Untersuchungen jedoch nur dann mit den beanspruchten Eigenschaften nach dem dort beschriebenen Verfahren herstellen, wenn die Zusammensetzung As₂O₃ enthält. Die Zugabe von As₂O₃ ist dabei zwingend erforderlich, um eine dunkles oder schwarzes Aussehen zu erreichen und niedrige Werte der Lichttransmission einzustellen. Die Angabe des Transmissionswertes bei der Lichtwellenlänge 500 nm ist weiterhin nicht geeignet die Einfärbung richtig zu beurteilen, da mit Vanadiumoxid eingefärbte Glaskeramiken hauptsächlich oberhalb dieser Wellenlänge durchlässig werden. Für die Beurteilung der Einfärbung muß daher der gesamte dem Auge zugängliche Spektralbereich, d.h. die Lichttransmission im Sichtbaren herangezogen werden.

Wenn eine geringe Eigenfärbung der erfindungsgemäßen Glaskeramiken in transparenter Form (d.h. ohne Vanadiumoxid) gewünscht ist, sollte der TiO₂ Gehalt weniger als 3 Gew.-% bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-% betragen, weil sonst der für die Eigenfärbung störende Eisen/Titan-Komplex vermehrt auftritt.

Die Substitution des SiO₂ durch GeO₂ ist möglich, hat aber wegen der Kosten des GeO₂ aus wirtschaftlichen Gründen keine Bedeutung erlangt. Glaskeramiken verfügen abhängig von der Wahl der Gemengerohstoffe und von den Prozeßbedingungen bei ihrer Herstellung über einen Wassergehalt der üblicherweise zwischen 0,01 und 0,07 Mol/l liegt.

Neben dem Farboxid Vanadiumoxid in Gehalten zwischen 0,02 bis 0,6 Gew.-% können auch weitere bekannte färbende Komponente, wie z.B. Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Selen-, Chlor-Verbindungen, eingesetzt werden, um die Färbung zu unterstützen und zur Einstellung bestimmter Farbtöne. Bei dunkel eingefärbten Glaskeramiken, wird dieses weniger gewünscht sein, wenn hohe Transmissionen im IR erforderlich ist, da diese Komponenten in der Regel im IR absorbieren. In transparenter Form kann der Einsatz dieser alternativen färbenden Komponenten gewünscht sein, um einen bestimmten Farbort einzustellen.

Als zugesetztes festes Reduktionsmittel hat sich besonders die Zusammensetzungskomponente SnO_2 bewährt. SnO_2 verfügt vorteilhafterweise auch über eine Läuterwirkung und kombiniert damit die Funktion von Reduktionsmittel und Läutermittel. Als weiterer Vorteil stabilisiert SnO_2 , ähnlich wie As_2O_3 oder Sb_2O_3 , den pO_2 der Glasschmelze gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Bei dem technisch üblichen Absteigen und Rühren der Schmelze vor der Formgebung, sowie den in der Praxis oft gewünschten Durchsatzänderungen, ist diese Pufferwirkung vorteilhaft, um eine stabile Transmission zu gewährleisten. Unsere Untersuchungen konnten gestützt auf Mößbauer-Messungen zeigen, daß das Zinn ebenso wie Antimon als Redoxpartner für das Vanadium wirkt. Das während der Läuterung durch Sauerstoff-Freigabe entstandene 2-wertige Zinn wirkt beim Keramisieren als Reduktionsmittel für das eingebaute Vanadium und wird zum größten Teil wieder in den 4-wertigen Zustand oxidiert (Tabelle 1, Beispiel 4 und 5). Wie die Beispiele 4 und 5 zeigen, erweist sich das Zinn als sehr wirksamer Redoxpartner für das eingebaute Vanadium. Im vanadiumhaltigen Beispiel 5 wird fast das gesamte 2-wertige Zinn des Ausgangsglases beim Keramisieren in den 4-wertigen Zustand oxidiert. Gegenüber arsen-/antimonhaltigen Glaskeramiken wird weniger SnO_2 als As_2O_3 oder Sb_2O_3 benötigt. Es ist möglich, die gewünschte Lichttransmission im Sichtbaren mit geringeren V_2O_5 -Gehalten zu erreichen. Das Zinn führt offenbar beim Keramisieren zu einem höheren Anteil von Vanadium im färbenden Zustand. Damit lassen sich auch hohe Transmissionswerte im IR erreichen, da der Anteil von Vanadium im nichtfärbenden Zustand gering ist. Es ist sogar möglich, für eine 4 mm dicke Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $< 1\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von $> 80\%$ zu erreichen (Beispiel 23 bis 27). Diese Kombination ist besonders für Anwendungen als Kochfläche vorteilhaft. Die geringen V_2O_5 -Gehalte sind weiterhin von Vorteil, weil das Vanadium ein relativ kostspieliger Rohstoff ist. In der SnO_2 -enthaltenden vanadiumfreien Glaskeramik in transparenter Form (Beispiel 4) wird der Wertigkeitswechsel von Zinn beim Ke-

ramisieren in geringerem Ausmaß beobachtet. Dies stützt die schon bei der Mößbauer-Analyse des Antimon gewonnene Hypothese für die Färbung mit Vanadium über einen Redoxvorgang. Das Beispiel zeigt, daß es möglich ist, eine transparente arsen-/antimonfreie Glaskeramik durch Zusatz von Vanadium in eine dunkel eingefärbte umzuwandeln. In der transparenten Glaskeramik wirkt das SnO_2 als Läutermittel und als Keimbildner.

Als weitere Reduktionsmittel eignen sich Metalle, Kohlenstoff und/oder aufoxidierbare Kohlenstoff- bzw. Metall-Verbindungen, die üblicherweise in pulvriger und/oder flüssiger Form dem Ausgangsgemenge für die Schmelze zugesetzt werden.

In entsprechender Weise können auch gasförmige Reduktionsmittel eingesetzt werden, um den Redoxzustand der Schmelze zu beeinflussen. Als ein solches gasförmiges Reduktionsmittel eignet sich Formiergas oder ein anderes wasserstoffhaltiges Gas, das in die Schmelze eingeführt wird. Beispiele für Reduktionsmittel sind Al- oder Si-Pulver. Diese Elemente werden aufgrund ihrer hohen Affinität zum Sauerstoff in der Schmelze aufoxidiert und senken den $p\text{O}_2$ der Schmelze ab. Dieser Effekt wird auch durch aufoxidierbare Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. SiC, TiC, Zucker, Holzkohle, Formiergas und/oder CO erreicht. Da die genannten Spezies selbst nicht als Redoxpartner zur Verfügung stehen, weil sie z.B. im Falle des Al und des Si nach Oxidation fest in das Glasgerüst eingebaut sind, ist der Mechanismus im wesentlichen der, daß sie den $p\text{O}_2$ der Schmelze soweit absenken, daß leichter reduzierbare Bestandteile der Schmelze statt dessen reduziert werden und damit als Redoxpartner dienen können. Bei der Reduktion des Vanadiums werden sie wieder aufoxidiert.

Das für die Heißformgebung in der Gegend der Verarbeitungstemperatur des Glases geforderte günstige Entglasungsverhalten auch ohne Verwendung von Arsen- oder Antimonoxid macht Anpassungen bei der Zusammensetzung der Glaskeramik erforderlich. Hinsichtlich Entglasung kritische Kristallphasen sind Mullit (Aluminiumsilikat), Baddeleyit (ZrO_2), sowie Hochquarz-Mischkristalle, Keatit-Mischkristalle und SnO_2 -enthaltende Kristallphasen. Beim Abkühlen der Glas-schmelze auf Verarbeitungstemperatur und darunter ist die obere Entglasungstemperatur (OEG), bei der die erste Kristallphase auftritt, ein Maß für das Entglasungsverhalten. Für die Heißformgebung des Glases in der Nähe der Verarbeitungstemperatur sollte die OEG möglichst weit unter der Verarbeitungstemperatur liegen. Für ein derart verbessertes Entglasungsverhalten ist es erforder-

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

-14-

lich, die Bestandteile dieser kritischen Kristallphasen sowie den Gehalt an Keimbildnern, insbesondere von SnO_2 , zu begrenzen.

Eine bevorzugte Glaskeramik, die eine hohe Entglasungsfestigkeit mit einer oberen Entglasungsgrenze unterhalb der Verarbeitungstemperatur V_A aufweist, hat dabei folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | |
|---|-----------|
| Li_2O | 3,0 - 4,5 |
| Na_2O | 0 - 1,5 |
| K_2O | 0 - 1,5 |
| $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0,2 - 2,0 |
| MgO | 0 - 2,0 |
| CaO | 0 - 2,0 |
| SrO | 0 - 2,0 |
| BaO | 0 - 3,0 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al_2O_3 | 19 - 23 |
| SiO_2 | 52 - 70 |
| TiO_2 | 1,5 - 5,3 |
| ZrO_2 | 0 - 2,4 |
| SnO_2 | < 0,5 |
| $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 2,5 - 5,5 |
| P_2O_5 | 0 - 8,0 |

wobei die dunkle Einfärbung durch den Zusatz von 0,02 - 0,6 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

Für das Erreichen einer hohen Temperatur/Zeitbelastbarkeit, hinsichtlich Änderung der thermischen Ausdehnung und der Compaction sowie Compaction-Spannung, hat es sich als notwendig erwiesen, den Gehalt an Alkalien und Erdalkalien zu verringern, während die Gehalte an Al_2O_3 und SiO_2 bei höheren Werten gewählt werden müssen. Bei der dunklen Einfärbung mit Vanadiumoxid sollte der Gehalt an V_2O_5 nicht mehr als 0,5 Gew.-% betragen, da auch das Vanadiumoxid zu einer Verschlechterung der Temperatur/Zeitbelastbarkeit führt. Bevorzugt besitzt eine erfindungsgemäße Glaskeramik daher folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | |
|-----------------------|-----------|
| Li_2O | 3,2 - 4,5 |
| Na_2O | 0 - 1,0 |

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

- 15 -

| | |
|--|-----------|
| K ₂ O | 0 - 1,0 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 1,5 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,5 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al ₂ O ₃ | 20 - 25 |
| SiO ₂ | 60 - 72 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,3 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,4 |
| SnO ₂ | < 0,6 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 3,0 |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,5 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist.

Bei der chemischen Beständigkeit werden besonders hohe Anforderungen an die Säurebeständigkeit gestellt. Die im praktischen Einsatz geforderte hydrolytische Beständigkeit und Laugenbeständigkeit wird mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ohne Probleme erreicht. Hinsichtlich der Säurebeständigkeit sind besonders P₂O₅ und die Erdalkalien CaO, BaO, sowie die Alkalien, V₂O₅ und in geringerem Ausmaß auch höhere Gehalte von Al₂O₃ nachteilig. Bevorzugt besitzt diesbezüglich eine erfindungsgemäße Glaskeramik folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| Li ₂ O | 3,2 - 4,5 |
| Na ₂ O | 0 - 1,0 |
| K ₂ O | 0 - 1,0 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 2,0 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,0 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al ₂ O ₃ | 19 - 23 |
| SiO ₂ | 62 - 72 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,3 |

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

- 16 -

| | |
|--|----------|
| ZrO ₂ | 0 - 2,5 |
| SnO ₂ | < 0,6 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5- 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 2,0, |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,5 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist.

Die deutliche Verbesserung der Stabilität der Transmission gegenüber Temperatur/Zeitbelastung (Nachdunklung) wird infolge des fehlenden Antimons bzw. Arsens beobachtet. Es wird dahingehend gedeutet, daß das überschüssige 3wertige Antimon bzw. Arsen auch beim praktischen Einsatz der Glaskeramik bei hohen Temperaturen z.B. in den Kochzonen von Kochflächen noch in der Lage ist, das Vanadium zu reduzieren und vom nicht färbenden in den färbenden Zustand zu überführen. Eine besonders gute Stabilität der Transmission gegenüber nachfolgenden Zeit/Temperaturbelastungen in der Praxis wird mit dem angegebenen Zusammensetzungsbereich (in Gew.-% auf Oxidbasis) erreicht:

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3,2 - 4,5 |
| Na ₂ O | 0 - 1,0 |
| K ₂ O | 0 - 1,0 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 1,5 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,0 |
| ZnO | 0 - 2,0 |
| Al ₂ O ₃ | 20 - 23 |
| SiO ₂ | 62 - 70 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,0 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,4 |
| SnO ₂ | < 0,4 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 3,0, |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,3 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist.

Die für die chemischen Läutermittel Arsen- und Antimonoxid geltende Umweltproblematik trifft auch in geringerem Maße auf das Bariumoxid zu. Bariumhaltige Rohstoffe, insbesondere wenn sie wasserlöslich sind, wie z.B. Bariumchlorid und Bariumnitrat sind toxisch und erfordern besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Einsatz. In den erfindungsgemäßen Glaskeramikzusammensetzungen ist es möglich, auf den Einsatz von BaO zu verzichten, insbesondere bis auf unvermeidliche Spuren.

Die erfindungsgemäßen Glaskeramikzusammensetzungen können ähnlich wie bekannte Glaskeramiken durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung bei Temperaturen zwischen ca. 900 und 1200°C in eine Keatit-Mischkristall enthaltende Glaskeramik umgewandelt werden. Glaskeramiken dieses Typs verfügen über eine höhere Temperaturbelastbarkeit, allerdings zu Lasten einer Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen Raumtemperatur und 700°C in der Größenordnung von ca. $1 \times 10^{-9}/K$ liegt. Diese Umwandlung ist in der Regel mit einem Kristallwachstum verbunden, so daß die mit Hochquarz-Mischkristall enthaltenden Glaskeramiken erreichbare Transparenz üblicherweise verloren geht. Die Keatit-Mischkristall enthaltenden Glaskeramiken sind meist transluzent bis opak weiß. Bei Verwendung von Farboxiden wird der Weißton entsprechend überfärbt.

Vorzugsweise findet eine erfindungsgemäße Glaskeramik bzw. eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Glaskeramik Verwendung in transparenter Form als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe, Kochgeschirr und in dunkel eingefärbter Form als beheizbare Platte zum Kochen und Grillen, sowie als Substratmaterial für Waferstages oder Spiegelträger für Teleskope.

Die vorliegende Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht.

Für einige Ausführungsbeispiele sind in Tabelle 1 und 2 Zusammensetzungen der Glaskeramikausgangsgläser aufgeführt. In Tabelle 1 und 3 sind die Eigenschaften der zugehörigen Glaskeramiken zusammengestellt.

Die Ausführungsbeispiele von Tabelle 1 verdeutlichen den Redoxvorgang, der für die Einfärbung durch Vanadiumoxid beim Keramisieren erforderlich ist und wurden insbesondere im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Mößbauermessungen bereits im Text diskutiert. Die Ausgangsgläser von Tabelle 1 wurden,

unter Verwendung von in der Glasindustrie üblichen Rohstoffen, bei Temperaturen von ca. 1620 °C erschmolzen und geläutert. Nach dem Schmelzen in Tiegeln aus gesintertem Kieselglas wurden die Schmelzen in Platintiegel umgegossen und bei Temperaturen von ca. 1580 °C über 30 Minuten homogenisiert. Nach Abstehen bei ca. 1640 °C, 1 Stunde wurden Gußstücke von ca. 140 x 100 x 30 mm Größe gegossen und in einem Kühllofen beginnend ab ca. 660 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesen Gußstücken wurden die Prüfmuster, z.B. Stäbe für die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Plättchen für die Messung der Transmission, herauspräpariert. Die noch glasigen Muster wurden anschließend mit den aufgeführten Keimbildungs- und Kristallisationsbedingungen in die Glaskeramik umgewandelt. Nach schnellem Aufheizen auf 600 °C wird das Aufheizen auf die Keimbildungstemperatur und die weitere Erhöhung von Keimbildungstemperatur auf Kristallisationstemperatur mit einer einheitlichen Heizrate von 2,5 °C/min durchgeführt. Die Abkühlung von Maximaltemperatur erfolgte bis ca. 600 °C mit einer Abkühlrate von ca. 4 °C/min, anschließend durch Abschalten der Ofenheizung. Die Beispiele 1 und 2 sind konventionell mit Antimon geläuterte Glaskeramiken und sind zu Vergleichszwecken aufgeführt. Durch die Wirkung des eingebauten Antimons als Redoxpartner für das Vanadiumoxid ist es möglich, sowohl transparente als auch dunkel eingefärbte Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristall als vorherrschende Kristallphase zu realisieren. Das Vergleichsbeispiel 3 zeigt, daß es bei fehlendem Antimon nur mit Vanadiumoxid allein ohne Redoxpartner nicht möglich ist, die dunkle Einfärbung zu erreichen. Die erfindungsgemäßen Beispiele 4 und 5 zeigen, daß es bei Verwendung von SnO₂ als Reduktionsmittel, sowohl möglich ist, eine transparente Glaskeramik zu realisieren (Beispiel 4), als auch bei Zusatz von Vanadiumoxid eine dunkel eingefärbte Glaskeramik (Beispiel 5). Die Verwendung von Formiergas als Reduktionsmittel zeigt Beispiel 6. Das Formiergas mit einer Zusammensetzung H₂/N₂ = 5/95 Vol% wurde 3 Stunden lang mit 2,3 l/min in die 1640 °C heiße Glasschmelze eingeleitet. Die Beispiele 1 bis 6 verfügen über gleiche Grundzusammensetzung und unterscheiden sich nur durch die Zusätze an Farboxid, Läuter- und Reduktionsmittel. Beispiel 7 ist eine Grundzusammensetzung, die reich ist an dem Keimbildneroxid TiO₂, weil auf den Keimbildner ZrO₂ verzichtet wird. Als Reduktionsmittel wird 0,1 Gew.-% Holzkohle dem Ausgangsgemenge für die Glasschmelze zugesetzt.

Die Messung des Lichttransmissionsgrades τ im Bereich des sichtbaren Lichtes erfolgt nach DIN 5033. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen wie effektiv mit den eingesetzten Reduktionsmitteln die Einfärbung durch Vanadiumoxid erreicht wird. Mit den Beispielen 6 und 7 wird bei 4 mm Dicke für das menschliche Auge

fast vollständige Undurchsichtigkeit erreicht. Die Transmission im sichtbaren Grenzbereich bei 700 nm ist sehr gering. Durch Verringerung des V_2O_5 -Gehaltes oder des Reduktionsmittels lassen sich auch problemlos höhere Lichttransmissionsgrade und damit verbunden auch höhere Werte für die IR-Transmission einstellen. Ebenso sind die gewünschten niedrigen Werte der Lichttransmission mit den eingesetzten Reduktionsmitteln auch für kleinere Dicken als 4 mm zu erreichen.

Die Gußstücke Beispiele 4 und 5 zeichnen sich durch eine ähnlich gute Blasenqualität wie die Gußstücke der konventionell mit Antimon geläuterten Beispiel 1 und 2 aus, da das SnO_2 bei hohen Temperaturen, wie sie für die Glaskeramikschmelze üblich sind, als Läutermittel wirkt. Das läutermittelfreie Vergleichsbeispiel 3 ist dagegen sehr blasig, läßt sich bezüglich seines Transmissionsverhaltens aber eindeutig charakterisieren.

Die Ausführungsbeispiele der Tabelle 1 verfügen aufgrund ihres Gehaltes an Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase über die gewünschten sehr niedrige Werte der thermischen Ausdehnung gemessen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700 °C.

Weitere Beispiele sind aus Tabelle 2 und 3 ersichtlich. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung und Eigenschaften der Ausgangsgläser. Bei den in Tabelle 2 angegebenen Kristallphasen handelt es sich um, hinsichtlich der oberen Entglasungstemperatur, kritische Kristallphasen. Tabelle 3 zeigt die Keramisierungsbedingungen und die Eigenschaften der erhaltenen Glaskeramiken.

Bei den Beispielen wurde zum Erreichen guter Blasenqualitäten eine Hochtemperaturläuterung eingesetzt. Als Reduktionsmittel und bei hohen Temperaturen wirksames Läutermittel wird die Zusammensetzungskomponente SnO_2 verwendet. Die Ausgangsgläser wurden, unter Verwendung von in der Glasindustrie üblichen Rohstoffen, in einem hochfrequenzbeheizten 4 l-Tiegel aus gesintertem Kieselglas bei Temperaturen um 1750 °C eingeschmolzen. Nachdem das Gemenge vollständig aufgeschmolzen war, wurde bei 1975 °C, 1 Stunde geläutert. Bei den hohen Temperaturen wird infolge niedriger Viskosität der Glasschmelze eine hohe Geschwindigkeit für den Blasenanstieg und damit eine gute Blasenqualität erreicht. Vor Ausgießen der geläuterten Glasschmelze wurde die Temperatur auf etwa 1750 °C abgesenkt und Gußstücke von ca. 170 x 250 x 50 mm Größe gegossen. Die Gußstücke wurden zur Vermeidung von Spannungen in einem Kühllofen beginnend bei einer Temperatur von etwa 15 °C unter der

Transformationstemperatur der Gläser auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus den Gußstücken wurden die Prüfmuster für die Messungen präpariert.

Die Vergleichsbeispiele 8, 9 und 10 aus Tabelle 2 und 3 entsprechen kommerziellen mit As_2O_3 und/oder Sb_2O_3 geläuterten Glaskeramiken, die bereits bezüglich ihrer Eigenschaften optimiert wurden.

Die oberen Entglasungstemperaturen (OEG) liegen wie gewünscht unterhalb den Verarbeitungstemperaturen V_A der Gläser (Tabelle 2). Die bei der OEG auftretenden kritischen Kristallphasen sind in der Tabelle aufgeführt. Zur Messung der OEG werden die Gläser in Platintiegeln aufgeschmolzen. Anschließend werden die Platintiegeln für 5 Stunden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Verarbeitungstemperatur gehalten. Die oberste Temperatur bei der die ersten Kristalle auftreten bestimmt die OEG.

Die Keramisierung wurde wie bei den vorhergehenden Beispielen durchgeführt. Die Keimbildungs- und Kristallisationsbedingungen sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Die Heizraten entsprechen denen der Beispiele aus Tabelle 1. Die Beispiele verfügen aufgrund ihres Gehaltes an Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschender Kristallphase über die gewünschten sehr niedrigen Werte für die thermische Ausdehnung gemessen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700 °C.

Mit den erfindungsgemäßen Beispielen wird auch ohne Verwendung von As_2O_3 oder Sb_2O_3 die geforderte niedrige Lichttransmission erreicht. Die Temperatur/Zeitbelastbarkeit ist gegenüber den Vergleichsbeispielen deutlich verbessert. Bei nachfolgenden Temperungen ändern sich thermische Ausdehnung, Transmission (Nachdunkelung) in geringerem Ausmaß. Compaction sowie die damit verbundene Compaction-Spannung der erfindungsgemäßen Glaskeramiken sind verbessert. In der Tabelle 3 sind die verwendeten Temperbedingungen angegeben. Die compaction wird als Längenänderung eines 100 mm langen Stabes bei Temperung gemessen. Die Säurebeständigkeit der erfindungsgemäßen Glaskeramiken wird als Werkstoffprüfung an Platten mit polierter Oberflächen nach DIN 12116 gemessen. Die Tabelle 3 zeigt sowohl den Gewichtsverlust der Prüfplatten bei der Säurebehandlung als auch die Einstufung in die DIN-Klasse.

Das Beispiel 28 zeigt eine transparente Glaskeramik, die mit V_2O_5 anfärbbar ist. Die Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften für die Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristall als vorherrschender Kristallphase. Durch eine zusätzliche Tempe-

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

- 21 -

naturbehandlung bei 1100°C, 2h wurde die transparente Glaskeramik in eine weiße Glaskeramik mit Keatit-Mischkristall als vorherrschende Kristallphase umgewandelt.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Eigenschaften transparenter und mit V_2O_5 eingefärbter Glaskeramiken

| Beispiele Nr. | 1 | 2 | 3 |
|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Grundzusammensetzung (Gew%): | | | |
| Li_2O | 3,8 | 3,8 | 3,8 |
| Na_2O | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| K_2O | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| MgO | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| BaO | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| ZnO | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Al_2O_3 | 21,5 | 21,5 | 21,5 |
| SiO_2 | 66,5 | 66,5 | 66,5 |
| TiO_2 | 2,4 | 2,4 | 2,4 |
| ZrO_2 | 1,7 | 1,7 | 1,7 |
| Farboxid (Gew%) | | | |
| V_2O_5 | - | 0,3 | 0,3 |
| Reduktionsmittel (Gew%): | | | |
| Sb_2O_3 | 1,5 | 1,5 | - |
| SnO_2 | - | - | - |
| Sonstige | - | - | - |
| Keramiserungsbedingungen: | | | |
| Keimbildung | 740°C; 0,5h | 740°C; 0,5h | 740°C; 0,5h |
| Kristallisation | 890°C; 0,5h | 890°C; 0,5h | 890°C; 0,5h |
| Mößbauermessungen: | | | |
| Glasig | Nur Sb^{3+} | Nur Sb^{5+} | - |
| Keramisiert | $Sb^{3+}/Sb^{5+} = 99 / 1$ | $Sb^{3+}/Sb^{5+} = 92 / 8$ | - |
| Eigenschaften, keramisiert: | | | |
| Thermische Ausdehnung ($10^{-6} / K$) | 0,04 | 0,05 | 0,02 |
| Färbung: | Transparent | Dunkel eingefärbt | Schwach hellgrün gefärbt |
| Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke | 82,7 | 0,6 | 29,5 |
| Transmission 700nm (%), 4mm Dicke | 88,1 | 12,8 | 67,0 |
| IR-Transmission 1600nm (%), 4mm Dicke | 87,3 | 77,1 | 84,0 |

Fortsetzung Tabelle 1:

| Beispiele Nr. | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|-------------------|-------------------|
| Grundzusammensetzung (Gew%): | | | | |
| Li ₂ O | 3,8 | 3,8 | 3,8 | 5,3 |
| Na ₂ O | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,1 |
| K ₂ O | 0,2 | 0,2 | 0,2 | - |
| MgO | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,1 |
| BaO | 1,0 | 1,0 | 1,0 | - |
| ZnO | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 0,8 |
| Al ₂ O ₃ | 21,5 | 21,5 | 21,5 | 26,0 |
| SiO ₂ | 66,5 | 66,5 | 66,5 | 63,0 |
| TiO ₂ | 2,4 | 2,4 | 2,4 | 4,9 |
| ZrO ₂ | 1,7 | 1,7 | 1,7 | - |
| Farboxid (Gew%) | | | | |
| V ₂ O ₅ | - | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| Reduktionsmittel (Gew%): | | | | |
| Sb ₂ O ₃ | - | - | - | - |
| SnO ₂ | 0,3 | 0,3 | - | - |
| Sonstige | - | - | Formiergas | 0,1 Holzkohle |
| Keramierungsbedingungen: | | | | |
| Keimbildung | 740°C; 0,5h | 740°C; 0,5h | 740°C; 0,5h | 680°C; 2h |
| Kristallisation | 890°C; 0,5h | 890°C; 0,5h | 890°C; 0,5h | 800°C; 2h |
| Mößbauermessungen: | | | | |
| Glasig | Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 34 / 66 | Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 30 / 70 | - | - |
| Keramisiert | Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 30 / 70 | Sn ²⁺ /Sn ⁴⁺ = 1 / 99 | - | - |
| Eigenschaften, keramisiert: | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ /K) | 0,01 | 0,03 | 0,13 | -0,24 |
| Färbung: | Transparent | Dunkel eingefärbt | Dunkel eingefärbt | Dunkel eingefärbt |
| Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke | 84,2 | 1,1 | 0,0 | 0,0 |
| Transmission 700nm (%), 4mm Dicke | 88,8 | 18,7 | 1,0 | 0,2 |
| IR-Transmission 1600nm (%), 4mm Dicke | 87,6 | 79,2 | 67,8 | 67,1 |

Tabelle 2: Zusammensetzung und Eigenschaften der Ausgangsgläser von erfindungsgemäßen Glaskeramiken und Vergleichsglaskeramiken (Beispiel 8, 9 und 10)

| Beispiele Nr. | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|------------------------------------|-------------------------------------|--|------------|--------|
| Grundzusammensetzung (Gew%): | | | | | |
| Li ₂ O | 4,0 | 3,5 | 3,7 | 3,9 | 3,7 |
| Na ₂ O | 0,3 | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,5 |
| K ₂ O | 0,3 | 0,2 | - | 0,3 | - |
| MgO | 0,8 | 1,2 | 0,45 | 1,15 | 0,5 |
| CaO ^(100/100) | - | - | - | - | - |
| SrO | - | - | - | - | - |
| BaO | - | 0,8 | 2,0 | - | 2,0 |
| ZnO | 0,4 | 1,6 | 1,66 | 0,85 | 1,7 |
| Al ₂ O ₃ ⁽¹⁰⁰⁾ | 19,9 | 19,1 | 21,7 | 19,9 | 22,2 |
| SiO ₂ | 68,1 | 68,1 | 64,24 | 69,0 | 64,8 |
| TiO ₂ | 4,8 | 2,6 | 2,35 | 2,4 | 2,4 |
| ZrO ₂ | - | 1,8 | 1,67 | 1,7 | 1,7 |
| SnO ₂ | - | - | - | 0,1 | 0,2 |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | - |
| V ₂ O ₅ | 0,10 | 0,16 | 0,28 | 0,3 | 0,3 |
| Sonstige | 1,3 As ₂ O ₃ | 0,64 As ₂ O ₃ | 1,21 Sb ₂ O ₃ 0,24 As ₂ O ₃ | - | - |
| Eigenschaften, Ausgangsglas: | | | | | |
| T _g (°C) | 690 | 681 | 674 | 681 | 683 |
| V _A (°C) | 1333 | 1339 | 1314 | 1343 | 1313 |
| Entglasungsverhalten: | | | | | |
| OEG (°C) | 1240 | 1260 | 1280 | 1240 | 1308 |
| Kristallphase | Mullit | Mullit, Baddeleyit | Mullit, Baddeleyit | Baddeleyit | Mullit |

Fortsetzung Tabelle 2:

| Beispiele Nr. | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------------------------------|--------|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| Grundzusammensetzung (Gew%): | | | | | | |
| Li ₂ O | 3,45 | 3,4 | 3,95 | 3,56 | 3,6 | 3,75 |
| Na ₂ O | 0,6 | 0,6 | 0,3 | 0,5 | 0,25 | 0,65 |
| K ₂ O | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | - |
| MgO | 0,2 | 1,0 | 0,9 | - | 1,1 | 0,9 |
| CaO | - | - | - | 0,25 | - | 0,35 |
| SrO | - | - | - | - | - | - |
| BaO | 1,2 | - | 0,7 | 1,3 | 0,88 | 0,9 |
| ZnO | 1,8 | 0,67 | - | 1,5 | 1,55 | 1,5 |
| Al ₂ O ₃ | 19,1 | 21,2 | 21,2 | 20,5 | 19,3 | 20,5 |
| SiO ₂ | 68,2 | 68,6 | 67,9 | 67,5 | 68,3 | 67,08 |
| TiO ₂ | 3,77 | 2,0 | 2,25 | 2,12 | 2,6 | 2,42 |
| ZrO ₂ | 1,0 | 1,88 | 2,13 | 2,0 | 1,85 | 1,55 |
| SnO ₂ | 0,06 | 0,12 | 0,21 | 0,3 | 0,14 | - |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | - | 0,15 |
| V ₂ O ₅ | 0,22 | 0,33 | 0,26 | 0,27 | 0,23 | 0,25 |
| Sonstige | - | - | - | - | - | - |
| Eigenschaften, Ausgangsglas: | | | | | | |
| T _g (°C) | 686 | 699 | 708 | 693 | 685 | 676 |
| V _h (°C) | 1360 | 1354 | 1345 | 1358 | 1335 | 1326 |
| Entglasungsverhalten: | | | | | | |
| OEG (°C) | 1240 | 1350 | 1330 | 1355 | 1293 | 1265 |
| Kristallphase | Mullit | Mullit, Baddeleyit | Baddeleyit | Baddeleyit | Baddeleyit | Baddeleyit |

Fortsetzung Tabelle 2:

| Beispiele Nr. | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|------------|------------|
| Grundzusammensetzung (Gew%): | | | | | |
| Li ₂ O | 3,67 | 3,73 | 4,0 | 3,9 | 3,91 |
| Na ₂ O | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,7 | 0,68 |
| K ₂ O | - | - | 0,3 | - | 0,26 |
| MgO | 0,47 | 0,48 | 0,8 | 0,9 | 1,0 |
| CaO | - | - | - | - | - |
| SrO | - | 1,36 | - | - | - |
| BaO | 2,0 | - | - | - | - |
| ZnO | 1,69 | 1,72 | 0,4 | 1,7 | 1,7 |
| Al ₂ O ₃ | 21,9 | 22,05 | 21,4 | 20,37 | 20,53 |
| SiO ₂ | 64,0 | 65,74 | 68,5 | 68,0 | 67,7 |
| TiO ₂ | 2,35 | 2,39 | 2,3 | 2,44 | 2,45 |
| ZrO ₂ | 1,65 | 1,67 | 1,7 | 1,59 | 1,5 |
| SnO ₂ | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| P ₂ O ₅ | 1,28 | - | - | - | - |
| V ₂ O ₅ | 0,29 | 0,26 | 0,2 | 0,2 | 0,06 |
| Sonstige | - | - | - | - | - |
| Eigenschaften, Ausgangsglas | | | | | |
| T _g (°C) | 680 | 683 | 693 | 675 | 678 |
| V _h (°C) | 1310 | 1314 | 1349 | 1336 | 1325 |
| Entglasungsverhalten: | | | | | |
| OEG (°C) | 1275 | 1305 | 1305 | 1270 | 1280 |
| Kristallphase | Mullit | Mullit | Mullit | Baddeleyit | Baddeleyit |

Fortsetzung Tabelle 2:

| Beispiele Nr. | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|--------------------------------|------------|--------|-----------------------|--------|------------|
| Grundzusammensetzung (Gew%): | | | | | |
| Li ₂ O | 3,9 | 3,86 | 3,87 | 3,84 | 4,25 |
| Na ₂ O | 0,6 | 0,4 | 0,41 | 0,42 | 0,4 |
| K ₂ O | 0,3 | 0,18 | 0,12 | 0,12 | 0,21 |
| MgO | 0,73 | 0,73 | 0,96 | 1,04 | 1,2 |
| CaO | 0,28 | - | - | - | - |
| SrO | - | - | - | - | - |
| BaO | - | - | - | - | - |
| ZnO | 1,5 | 1,7 | 1,75 | 1,74 | - |
| Al ₂ O ₃ | 21,4 | 21,4 | 21,4 | 21,15 | 22,7 |
| SiO ₂ | 67,0 | 67,05 | 67,03 | 66,56 | 65,54 |
| TiO ₂ | 2,47 | 3,25 | 2,48 | 4,87 | 2,18 |
| ZrO ₂ | 1,56 | 1,25 | 1,7 | - | 1,95 |
| SnO ₂ | 0,18 | 0,12 | 0,2 | 0,2 | 0,24 |
| P ₂ O ₅ | - | - | - | - | 1,33 |
| V ₂ O ₅ | 0,08 | 0,06 | 0,08 | 0,06 | - |
| Sonstige | - | - | - | - | - |
| Eigenschaften, Ausgangsglas | | | | | |
| T _g (°C) | 686 | 680 | 688 | 664 | 684 |
| V _g (°C) | 1329 | 1320 | 1323 | 1306 | 1320 |
| Entglasungsverhalten: | | | | | |
| OEG (°C) | 1285 | 1295 | 1265 | 1285 | 1295 |
| Kristalphase | Baddeleyit | Mullit | Mullit, Baddeleyit | Mullit | Baddeleyit |

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

- 28 -

Tabelle 3: Keramisierungsbedingungen und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glas-keramiken und Vergleichsglaskeramiken (Beispiel 8, 9 und 10)

| Beispiele Nr. | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Keramisierungsbedingungen: | | | | | | |
| Keimbildung | 675°C; 15min | 750°C; 15min | 750°C; 15min | 760°C; 15min | 765°C; 15min | 760°C; 15min |
| Kristallisation | 900°C; 15min | 903°C; 15min | 887°C; 15min | 892°C; 15min | 889°C; 15min | 919°C; 15min |
| Eigenschaften, keramisiert: | | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ /K) | -0,04 | -0,03 | -0,13 | 0,02 | -0,08 | -0,01 |
| Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust (mg/dm ²) DIN-Klasse | 0,5 1 | 1,2 2 | 3,3 3 | 0,6 1 | 2,1 3 | 0,7 1-2 |
| Färbung | Dunkel eingefärbt |
| Lichttransmission τ (%) 4mm Dicke | 1,4 | 1,0 | 1,6 | 0,5 | 0,1 | 0,0 |
| Transmission 700 nm (%) 4mm Dicke | 17,3 | 17,7 | 23,2 | 11,7 | 5,7 | 3,4 |
| IR-Transmission 1600 nm (%) 4mm Dicke | 77,0 | 78,9 | 79,8 | 73,0 | 74,5 | 79,4 |
| Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung: | | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ /K) nach 850 °C, 32,3 h | 0,84 | 0,16 | 0,33 | -0,01 | 0,0 | -0,06 |
| Compaction (µm/100mm) nach 700 °C, 15 h | 17 | 14 | 23 | 7 | 10 | 5 |
| Transmission 700 nm (%) 4mm Dicke nach 800 °C, 100 h | 22,2 | 10,9 | 11,1 | 10,6 | 5,9 | 4,8 |
| IR-Transmission 1600 nm (%) 4 mm Dicke, nach 800 °C, 100 h | 73,7 | 77,3 | 77,1 | 72,7 | 73,9 | 78,6 |

Fortsetzung Tabelle 3:

| Beispiele Nr. | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Keramiserungsbedingungen: | | | | | |
| Keimbildung | 775°C; 15min | 785°C; 15min | 785°C; 15min | 750°C; 15min | 755°C; 15min |
| Kristallisation | 916°C; 15min | 916°C; 15min | 915°C; 15min | 904°C; 15min | 891°C; 15min |
| Eigenschaften, keramisiert: | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ / K) | 0,20 | -0,01 | -0,51 | 0,05 | 0,13 |
| Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust (mg/dm ²) DIN-Klasse | 0,6 1 | 1,2 2 | 1,6 3 | 0,7 2 | 1,4 2 |
| Färbung | Dunkel eingefärbt |
| Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke | 1,5 | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,1 |
| Transmission 700 nm (%), 4mm Dicke | 18,9 | 12,2 | 7,5 | 9,1 | 5,4 |
| IR-Transmission 1800nm (%), 4mm Dicke | 74,3 | 70,6 | 70,5 | 70,5 | 74,0 |
| Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung: | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ / K) nach 850 °C, 32,3 h | 0,34 | 0,08 | -0,39 | 0,01 | 0,49 |
| Compaction (µm/100mm) nach 700 °C, 1 h | 5 | 4 | 8 | 7 | 9 |
| Transmission 700 nm (%), 4mm Dicke nach 800 °C, 100 h | 18,2 | 11,2 | 5,7 | 7,5 | 4,5 |
| IR-Transmission 1800 nm (%), 4 mm Dicke, nach 800°C, 100 h | 73,7 | 70,2 | 71,9 | 69,3 | 73,2 |

Fortsetzung Tabelle 3:

| Beispiele Nr. | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Keramiserungsbedingungen: | | | | | |
| Keimbildung | 760°C; 15min | 760°C; 15min | 775°C; 15min | 760°C; 15min | 750°C; 15min |
| Kristallisation | 890°C; 15min | 890°C; 15min | 908°C; 15min | 891°C; 15min | 889°C; 15min |
| Eigenschaften, keramisiert: | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ / K) | -0,18 | -0,15 | -0,22 | -0,16 | 0,05 |
| Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust(mg/dm ²) DIN-Klasse | 3,9 3 | 2,3 3 | 0,6 1 | 0,6 1 | 0,9 2 |
| Färbung | Dunkel eingefärbt |
| Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke | 0,1 | 1,7 | 1,9 | 0,1 | 0,5 |
| Transmission 700nm (%), 4mm Dicke | 4,1 | 22,0 | 24,0 | 4,9 | 14,0 |
| IR-Transmission 1600nm (%), 4mm Dicke | 71,3 | 73,9 | 78,8 | 74,8 | 84,0 |
| Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung: | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ / K) nach 850 °C, 32,3 h | -0,10 | -0,13 | -0,11 | -0,20 | 0,0 |
| Compaction (µm/100mm) nach 700 °C, h | 9 | 11 | 3 | 8 | 8 |
| Transmission 700nm (%), 4mm Dicke nach 800 °C, 100 h | 4,1 | 23,7 | 22,5 | 2,9 | 9,8 |
| IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke, nach 800°C, 100 h | 72,5 | 74,6 | 78,9 | 71,5 | 84,4 |

Fortsetzung Tabelle 3:

| Beispiele Nr. | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Keramiserungsbedingungen: | | | | | |
| Keimbildung | 760°C; 15min | 760°C; 15min | 765°C; 15min | 895°C; 15min | 740°C; 60min |
| Kristallisation | 894°C; 15min | 892°C; 15min | 895°C; 15min | 896°C; 15min | 898°C; 15min |
| Eigenschaften, keramisiert: | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ /K) | -0,06 | -0,15 | -0,15 | 0,16 | 0,03 |
| Säurebeständigkeit: Gewichtsverlust(mg/dm ²) DIN-Klasse | 0,8 2 | 0,6 1 | 0,5 1 | 0,3 1 | 2,3 3 |
| Färbung | Dunkel eingefärbt | Dunkel eingefärbt | Dunkel eingefärbt | Dunkel eingefärbt | Transparent |
| Lichttransmission τ (%), 4mm Dicke | 0,4 | 0,3 | 0,7 | 0,1 | 84,2 |
| Transmission 700nm (%), 4mm Dicke | 13,7 | 9,2 | 18,4 | 4,4 | 89,1 |
| IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke | 83,6 | 84,7 | 82,1 | 83,0 | 87,8 |
| Änderungen der Eigenschaften nach Temperatur/Zeit-Belastung: | | | | | |
| Thermische Ausdehnung (10 ⁻⁶ /K) nach 850 °C, 32,3 h | -0,16 | -0,16 | -0,14 | 0,15 | 0,07 |
| Compaction (µm/100mm) nach 700 °C, 1 h | 7 | 6 | 4 | 5 | 6 |
| Transmission 700 nm (%), 4 mm Dicke nach 800 °C, 100 h | 10,1 | 7,2 | 15,0 | 2,4 | Nicht gemessen |
| IR-Transmission 1600 nm (%), 4 mm Dicke, nach 800°C, 100 h | 84,0 | 84,7 | 83,3 | 82,8 | Nicht gemessen |

PATENTANSPRÜCHE

1. Transparente, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbare Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, wobei die Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, keines der chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid enthält und die dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65 % für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist, die durch eine Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt ist.
2. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente, nicht eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau > 80\%$ aufweist.
3. Glaskeramik nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmittel dunkel eingefärbte Glaskeramik eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 2,5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 70 % für die 4 mm dicke Glaskeramik aufweist.
4. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß zum Erreichen einer geringen Blasenanzahl der Glaskeramik wenigstens ein alternatives chemisches Läutermittel, wie z.B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chlorid-Verbindungen, der Glasschmelze zugesetzt ist und/oder die Glasschmelze physikalisch, z.B. mittels Unterdruck und/oder mittels Hochtemperatur, geläutert ist.
5. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

| | |
|-----------------------|-----------|
| Li_2O | 2,5 - 5,5 |
| Na_2O | 0 - 3,0 |

-33-

| | |
|--|-----------|
| K ₂ O | 0 - 3,0 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0 - 4,0 |
| MgO | 0 - 3,0 |
| CaO | 0 - 2,5 |
| SrO | 0 - 2,0 |
| BaO | 0 - 3,5 |
| ZnO | 0 - 3,5 |
| Al ₂ O ₃ | 18 - 27 |
| SiO ₂ | 52 - 75 |
| TiO ₂ | 1,2 - 5,5 |
| ZrO ₂ | 0 - 3,0 |
| SnO ₂ | < 1,0 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,0 - 6,0 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 8,0 |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 – 0,6 Gew.-% V₂O₅ und ggf. durch Zusatz weiterer färbender Komponenten, wie Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen, zur Unterstützung der Färbung und Einstellung bestimmter Farborte einstellbar ist, während die transparente Glaskeramik frei von V₂O₅ ist.

6. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen TiO₂-Gehalt von weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-%, um die Vorteile der dunklen Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid mit einer geringen Eigenfärbung der transparenten Glaskeramik zu verbinden.
7. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß die Reduktionsmittel die Zusammensetzungskomponente SnO₂, Metalle, Kohlenstoff und/oder aufoxidierbare Kohlenstoff- und/oder Metallverbindungen sind, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt dem Ausgangsgemenge der Glasschmelze zugesetzt sind.
8. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß die Reduktionsmittel Formiergase und/oder andere wasserstoffhaltiges Gase sind, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt in die Glasschmelze eingeführt bzw. eingeleitet sind.

9. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Entglasungsfestigkeit mit einer oberen Entglasungsgrenze unterhalb der Verarbeitungstemperatur V_A und einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

| | |
|---|-----------|
| Li_2O | 3,0 - 4,5 |
| Na_2O | 0 - 1,5 |
| K_2O | 0 - 1,5 |
| $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0,2 - 2,0 |
| MgO | 0 - 2,0 |
| CaO | 0 - 2,0 |
| SrO | 0 - 2,0 |
| BaO | 0 - 3,0 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al_2O_3 | 19 - 23 |
| SiO_2 | 52 - 70 |
| TiO_2 | 1,5 - 5,3 |
| ZrO_2 | 0 - 2,4 |
| SnO_2 | < 0,5 |
| $\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 2,5 - 5,5 |
| P_2O_5 | 0 - 8,0, |

wobei die dunkle Einfärbung durch den Zusatz von 0,02 - 0,6 Gew.-% V_2O_5 einstellbar ist.

10. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Temperatur/Zeit-Belastbarkeit hinsichtlich Änderungen der thermischen Ausdehnung und der Compaction sowie Compaction-Spannung mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von :

| | |
|---|-----------|
| Li_2O | 3,2 - 4,5 |
| Na_2O | 0 - 1,0 |
| K_2O | 0 - 1,0 |
| $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 1,5 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,5 |

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

-35-

| | |
|--|-----------|
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al ₂ O ₃ | 20 - 25 |
| SiO ₂ | 60 - 72 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,3 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,4 |
| SnO ₂ | < 0,6 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 3,0, |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,5 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist.

11. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine gute chemische Beständigkeit und eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3,2 - 4,5 |
| Na ₂ O | 0 - 1,0 |
| K ₂ O | 0 - 1,0 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 2,0 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,0 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al ₂ O ₃ | 19 - 23 |
| SiO ₂ | 62 - 72 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,3 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,5 |
| SnO ₂ | < 0,6 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 2,0, |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,5 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist.

12. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hervorragende Stabilität der Transmission gegen-

über Temperatur/Zeit-Belastung und eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3,2 - 4,5 |
| Na ₂ O | 0 - 1,0 |
| K ₂ O | 0 - 1,0 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0,2 -1,5 |
| MgO | 0 - 1,5 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,0 |
| ZnO | 0 - 2,0 |
| Al ₂ O ₃ | 20 - 23 |
| SiO ₂ | 62 - 70 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,0 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,4 |
| SnO ₂ | < 0,4 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 3,0 |

wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,3 Gew.-% V₂O₅ einstellbar ist.

13. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik technisch frei von BaO ist.
14. Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung in eine Keatit-Mischkristall enthaltende Glaskeramik umgewandelt ist.
15. Verfahren zur Herstellung einer transparenten, mit Vanadiumoxid-Zusatz dunkel einfärbbaren Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, wobei, bis auf unvermeidliche Spuren, auf die chemischen Läutermittel Arsenoxid und/oder Antimonoxid verzichtet und die dunkel eingefärbte Glaskeramik mit einer Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 5\%$ und einer IR-Transmission bei 1600 nm von größer 65 % für die 4 mm dicke Glaskeramik durch eine Kombination des Farboxids Va-

nadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen und/oder gasförmigen Reduktionsmittel eingestellt wird.

16. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau > 80\%$ der transparenten, nicht eingefärbten 4 mm dicken Glaskeramik eingestellt wird.
17. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lichttransmission im Sichtbaren von $\tau < 2,5\%$ und eine IR-Transmission bei 1600 nm von größer 70 % für die 4 mm dicke, durch Kombination des Farboxids Vanadiumoxid mit wenigstens einem der Glasschmelze zugesetzten festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmittel dunkel eingefärbte Glaskeramik eingestellt wird.
18. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß zum Erreichen einer geringen Blasenzahl der Glaskeramik wenigstens ein alternatives chemisches Läutermittel, wie z.B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chlorid-Verbindungen, der Glasschmelze zugesetzt wird und/oder die Glasschmelze physikalisch, z.B. mittels Unterdruck und/oder mittels Hochtemperatur, geläutert wird.
19. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

| | |
|---|-----------|
| Li_2O | 2,5 - 5,5 |
| Na_2O | 0 - 3,0 |
| K_2O | 0 - 3,0 |
| $\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0 - 4,0 |
| MgO | 0 - 3,0 |
| CaO | 0 - 2,5 |
| SrO | 0 - 2,0 |
| BaO | 0 - 3,5 |
| ZnO | 0 - 3,5 |
| Al_2O_3 | 18 - 27 |
| SiO_2 | 52 - 75 |
| TiO_2 | 1,2 - 5,5 |
| ZrO_2 | 0 - 3,0 |

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

-38-

| | |
|--|-----------|
| SnO ₂ | < 1,0 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,0 - 6,0 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 8,0 |

verwendet wird, wobei die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 – 0,6 Gew.-% V₂O₅ und ggf. durch Zusatz weiterer färbender Komponenten wie Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen zur Unterstützung der Färbung und Einstellung bestimmter Farborte eingestellt wird, während der transparenten Glaskeramik kein V₂O₅ zugesetzt wird.

20. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß ein TiO₂-Gehalt von weniger als 3 Gew.-% eingestellt wird, bevorzugt weniger als 2,5 Gew.-%, um die Vorteile der dunklen Einfärbbarkeit mit Vanadiumoxid mit einer geringen Eigenfärbung der transparenten Glaskeramik zu verbinden.
21. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß die Zusammensetzungskomponente SnO₂, Metalle, Kohlenstoff und/oder aufoxidierbare Kohlenstoff- und/oder Metallverbindungen als Reduktionsmittel verwendet werden, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt dem Ausgangsgemenge der Glasschmelze zugesetzt werden.
22. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet dadurch, daß Formiergase und/oder andere wasserstoffhaltiges Gase als Reduktionsmittel verwendet werden, wobei die Reduktionsmittel bevorzugt in die Glasschmelze eingeführt bzw. eingeleitet werden.
23. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Entglasungsfestigkeit mit einer oberen Entglasungsgrenze unterhalb der Verarbeitungstemperatur V_A, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf O₂-basis) von:

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| Li ₂ O | 3,0 - 4,5 |
| Na ₂ O | 0 - 1,5 |
| K ₂ O | 0 - 1,5 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0,2 – 2,0 |

WO 02/16279

PCT/EP00/08248

-39-

| | |
|--|-----------|
| MgO | 0 - 2,0 |
| CaO | 0 - 2,0 |
| SrO | 0 - 2,0 |
| BaO | 0 - 3,0 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al ₂ O ₃ | 19 - 23 |
| SiO ₂ | 52 - 70 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,3 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,4 |
| SnO ₂ | < 0,5 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 8,0 |

verwendet und die dunkle Einfärbung durch den Zusatz von 0,02 - 0,6 Gew.-% V₂O₅ eingestellt wird.

24. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hohe Temperatur/Zeit-Belastbarkeit hinsichtlich Änderungen der thermischen Ausdehnung und der Compaction sowie Compaction-Spannung, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von :

| | |
|--|-----------|
| Li ₂ O | 3,2 - 4,5 |
| Na ₂ O | 0 - 1,0 |
| K ₂ O | 0 - 1,0 |
| Σ Na ₂ O+K ₂ O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 1,5 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,5 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al ₂ O ₃ | 20 - 25 |
| SiO ₂ | 60 - 72 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,3 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,4 |
| SnO ₂ | < 0,6 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 3,0 |

-40-

verwendet und die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,5 Gew.-% V_2O_5 eingestellt wird.

25. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine gute chemische Beständigkeit, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

| | |
|----------------------------|-----------|
| Li_2O | 3,2 - 4,5 |
| Na_2O | 0 - 1,0 |
| K_2O | 0 - 1,0 |
| ΣNa_2O+K_2O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 2,0 |
| CaO | 0 - 1,0 |
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,0 |
| ZnO | 0 - 2,5 |
| Al_2O_3 | 19 - 23 |
| SiO_2 | 62 - 72 |
| TiO_2 | 1,5 - 5,3 |
| ZrO_2 | 0 - 2,5 |
| SnO_2 | < 0,6 |
| $\Sigma TiO_2+ZrO_2+SnO_2$ | 2,5 - 5,5 |
| P_2O_5 | 0 - 2,0 |

verwendet und die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,5 Gew.-% V_2O_5 eingestellt wird.

26. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine hervorragende Stabilität der Transmission gegenüber Temperatur/Zeit-Belastung, wobei eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von:

| | |
|---------------------|-----------|
| Li_2O | 3,2 - 4,5 |
| Na_2O | 0 - 1,0 |
| K_2O | 0 - 1,0 |
| ΣNa_2O+K_2O | 0,2 - 1,5 |
| MgO | 0 - 1,5 |
| CaO | 0 - 1,0 |

-41-

| | |
|--|-----------|
| SrO | 0 - 1,5 |
| BaO | 0 - 2,0 |
| ZnO | 0 - 2,0 |
| Al ₂ O ₃ | 20 - 23 |
| SiO ₂ | 62 - 70 |
| TiO ₂ | 1,5 - 5,0 |
| ZrO ₂ | 0 - 2,4 |
| SnO ₂ | < 0,4 |
| Σ TiO ₂ +ZrO ₂ +SnO ₂ | 2,5 - 5,5 |
| P ₂ O ₅ | 0 - 3,0 |

verwendet und die dunkle Einfärbung durch einen Zusatz von 0,02 - 0,3 Gew.-% V₂O₅ eingestellt wird.

27. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Glaskeramik, bis auf unvermeidliche Spuren, kein BaO verwendet wird.
28. Verfahren zur Herstellung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik durch eine zusätzliche Temperaturbehandlung in eine Keatit-Mischkristall enthaltende Glaskeramik umgewandelt wird.
29. Verwendung einer Glaskeramik nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche in transparenter Form als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe oder Kochgeschirr und in dunkel eingefärbter Form als Kochfläche, sowie als Substratmaterial für Waferstages oder Spiegelträger für Teleskope.

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No. PCT/EP 00/08248 |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C10/12 C03C4/02 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03C | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1999-296403 XP002155032 & JP 11 100230 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO), 13 April 1999 (1999-04-13) abstract | 1-29 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1999-296402 XP002155033 & JP 11 100229 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO), 13 April 1999 (1999-04-13) abstract | 1-29 |
| | --- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 8 December 2000 | Date of mailing of the International search report 19/12/2000 | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 940-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 940-3015 | Authorized officer Reedijk, A | |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1993)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|----------------|
| Intern | Application No |
| PCT/EP 00/08248 | |

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 5 446 008 A (KROLLA GEORG ET AL) 29 August 1995 (1995-08-29) column 6, line 28 -column 7, line 39; claims | 1-29 |
| X | EP 0 156 479 A (ENGLISH ELECTRIC CO LTD) 2 October 1985 (1985-10-02) cited in the application examples | 1-9, 15-23 |
| A | US 5 922 271 A (WEINBERG WALDEMAR ET AL) 13 July 1999 (1999-07-13) claims | 1-29 |
| A | DE 37 03 342 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 13 August 1987 (1987-08-13) cited in the application claims | 1-29 |
| A | EP 0 578 022 A (CORNING INC) 12 January 1994 (1994-01-12) the whole document | 1-29 |

Form PCT/ISA/D10 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/08248

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|
| JP 11100230 | A | 13-04-1999 | NONE |
| JP 11100229 | A | 13-04-1999 | NONE |
| US 5446008 | A | 29-08-1995 | DE 4321373 A FR 2709484 A GB 2279343 A,B JP 7172862 A |
| EP 0156479 | A | 02-10-1985 | AT 42088 T AU 579349 B AU 3900185 A CA 1230893 A DE 3569364 D GB 2154575 A,B JP 60255634 A ZA 8501357 A |
| US 5922271 | A | 13-07-1999 | DE 19622522 C FR 2749579 A JP 10139469 A |
| DE 3703342 | A | 13-08-1987 | JP 1788837 C JP 3009056 B JP 62182135 A FR 2612510 A GB 2200906 A,B US 4835121 A |
| EP 0578022 | A | 12-01-1994 | US 5256602 A BR 9302757 A DE 69304627 D DE 69304627 T ES 2093884 T JP 6092673 A MX 9304086 A |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | | |
|---|--|--|
| | | Intern: los Aktenzeichen PCT/EP 00/08248 |
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C03C10/12 C03C4/02 | | |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C03C | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1999-296403 XP002155032 & JP 11 100230 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO), 13. April 1999 (1999-04-13) Zusammenfassung | 1-29 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 199925 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1999-296402 XP002155033 & JP 11 100229 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO), 13. April 1999 (1999-04-13) Zusammenfassung | 1-29 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie auszuführen)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 8. Dezember 2000 | | 19/12/2000 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Reedijk, A |

Formblatt PCT/ISA/210 (Juli 2002)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichens
PCT/tr 00/08248

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|---|-------------------|
| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Bez. Anspruch Nr. |
| X | US 5 446 008 A (KROLLA GEORG ET AL) 29. August 1995 (1995-08-29) Spalte 6, Zeile 28 -Spalte 7, Zeile 39; Ansprüche ---- | 1-29 |
| X | EP 0 156 479 A (ENGLISH ELECTRIC CO LTD) 2. Oktober 1985 (1985-10-02) in der Anmeldung erwähnt Beispiele ---- | 1-9, 15-23 |
| A | US 5 922 271 A (WEINBERG WALDEMAR ET AL) 13. Juli 1999 (1999-07-13) Ansprüche ---- | 1-29 |
| A | DE 37 03 342 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 13. August 1987 (1987-08-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---- | 1-29 |
| A | EP 0 578 022 A (CORNING INC) 12. Januar 1994 (1994-01-12) das ganze Dokument ----- | 1-29 |

Formblatt PCTISA4210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung... zur selben Patentfamilie gehören

Intern: se Almenzeichen
PCT/tr 00/08248

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|---|--|
| JP 11100230 A | 13-04-1999 | KEINE | |
| JP 11100229 A | 13-04-1999 | KEINE | |
| US 5446008 A | 29-08-1995 | DE 4321373 A FR 2709484 A GB 2279343 A, B JP 7172862 A | 05-01-1995 10-03-1995 04-01-1995 11-07-1995 |
| EP 0156479 A | 02-10-1985 | AT 42088 T AU 579349 B AU 3900185 A CA 1230893 A DE 3569364 D GB 2154575 A, B JP 60255634 A ZA 8501357 A | 15-04-1989 24-11-1988 05-09-1985 29-12-1987 18-05-1989 11-09-1985 17-12-1985 30-10-1985 |
| US 5922271 A | 13-07-1999 | DE 19622522 C FR 2749579 A JP 10139469 A | 22-01-1998 12-12-1997 26-05-1998 |
| DE 3703342 A | 13-08-1987 | JP 1788837 C JP 3009056 B JP 62182135 A FR 2612510 A GB 2200906 A, B US 4835121 A | 10-09-1993 07-02-1991 10-08-1987 23-09-1988 17-08-1988 30-05-1989 |
| EP 0578022 A | 12-01-1994 | US 5256602 A BR 9302757 A DE 69304627 D DE 69304627 T ES 2093884 T JP 6092673 A MX 9304086 A | 26-10-1993 08-02-1994 17-10-1996 27-03-1997 01-01-1997 05-04-1994 28-02-1994 |

フロントページの続き

(72)発明者 フリードリッヒ シーバース
ドイツ連邦共和国 ニーアシュタイン ヴィンツェルシュトラッセ 7

(72)発明者 ベーター ナス
ドイツ連邦共和国 マインツ オーベレ ボーゲンシュトラッセ 2 5

(72)発明者 エーリヒ ローデク
ドイツ連邦共和国 マインツ プリニウスヴェーク 2 8

F ターム(参考) 3L086 AA12 BC01 DA01

4G062 AA11 BB01 DA06 DA07 DB04 DC01 DD01 DD02 DD03 DE01
DE02 DE03 DF01 EA03 EB01 EB02 EB03 EC01 EC02 EC03
ED01 ED02 ED03 EE01 EE02 EE03 EF01 EF02 EF03 EG01
EG02 EG03 FA01 FB03 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FE02
FF02 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GC02 GD01 GE01 HH01 HH03 HH04 HH05 HH07 HH08 HH09
HH11 HH12 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ06
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM01 MM23 MM40
NN05 QQ02