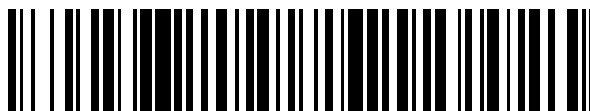


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 056**

51 Int. Cl.:

**C03B 19/09** (2006.01)

**C03B 23/203** (2006.01)

**C03C 10/00** (2006.01)

**C03B 32/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2012 E 12150645 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2474507**

54 Título: **Artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones**

30 Prioridad:

**11.01.2011 JP 2011003096**

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

**21.07.2017**

73 Titular/es:

**JIAN QUAN GLASS DEVELOPMENT COMPANY LTD. (100.0%)  
No. 629, Jiasing Road  
Jhubei CityHsin chu 302, TW**

72 Inventor/es:

**HSU, KUO-CHUAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 626 056 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones

**Antecedentes de la invención****A. Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un artículo de vidrio que tiene vidrio cristalizado esférico en su interior.

**B. Descripción de la técnica anterior**

10 Se han propuesto diversos artículos de vidrio cristalizado que tienen patrones para ser utilizados como materiales exteriores o interiores para edificios y los materiales de superficie para muebles o mesas de oficina. Por ejemplo, la siguiente referencia 1 ha revelado un artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones en los que se forman diversos patrones utilizando formas o combinaciones de placas de vidrio cristalizables. Además, las siguientes referencias 2 y 3 han descrito un artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones sin defectos de orificio de alfiler, producidos apilando partículas de vidrio cristalizables.

Referencia 1: Solicitud de Patente Japonesa n.º 2007-91575

Referencia 2: Solicitud de Patente Japonesa n.º 2009-23865

- 15 Referencia 3: Solicitud de Patente Japonesa n.º 2009-23866

El documento JP 2009-173526 A describe un artículo de vidrio cristalizado estampado y un procedimiento para producir el mismo. En el artículo de vidrio cristalizado estampado, se fusionan e integran tres capas de vidrio. La capa intermedia está compuesta por una capa de vidrio cristalizado, mientras que las capas exteriores están compuestas por capas de vidrio amorfo. La capa de vidrio cristalizado tiene un grosor de 1 a 10 mm.

- 20 El documento 2009-023866 A describe otro artículo de vidrio cristalizado estampado y un procedimiento para producir el mismo. En la presente invención, un artículo de vidrio cristalizado comprende una matriz de vidrio cristalizado y una matriz de vidrio no cristalizado en una parte central del mismo. Dentro de la porción no cristalizada se producen fisuras debido a una baja resistencia del artículo de vidrio. Para superar esto, una capa de vidrio es preferentemente no formada más gruesa que 6 mm para obtener una capa de vidrio cristalizada homogéneamente.
- 25 En las caras extremas de la capa de vidrio, se suelda otra capa de vidrio cristalizado que incluye al menos un tipo de cristales elegidos entre beta-wollastonita y diopsida.

**Sumario de la invención****Problemas a resolver por la invención**

- 30 Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo artículo de vidrio que contenga cristal esférico cristalizado, que difiere de todos los artículos de vidrio cristalizado convencionales que tienen patrones. En otras palabras, la presente invención proporciona un artículo de vidrio que tiene un vidrio cristalizado esférico en su interior con un aspecto moteado que proviene de uno o más cristales esféricos cristalizados precipitados dentro de una capa de vidrio cristalizado.

**Medios para resolver los problemas**

- 35 Este objeto se resuelve mediante el artículo de vidrio que tiene vidrio cristalizado esférico de acuerdo con la reivindicación 1.

(1) Un artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones incluye:

- 40 una capa A de vidrio cristalizado que contiene cristales principales seleccionados de al menos uno de los cristales de  $\beta$ -wollastonita y diopsida y que tiene un grosor superior a 6 mm e inferior o igual a 18 mm, dentro del cual se precipitan uno o más vidrios esféricos cristalizados; y  
una capa B de vidrio provista por fusión sobre al menos una parte de al menos una cara seleccionada entre una superficie horizontal y superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado.

45 (2) El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones citado en el punto (1) anterior, en el que la capa A de vidrio cristalizado incluye una porción de superficie translúcida que tiene cristales que precipitan desde la superficie hacia el interior de la misma.

(3) El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones citado en el punto (2) anterior, en el que la capa A de vidrio cristalizado incluye una matriz de vidrio amorfo que se extiende desde la porción de superficie en la dirección del espesor.

- 50 (4) El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones citado en cualquiera de los puntos (1) a (3) anteriores, en donde la capa B de vidrio es una capa de vidrio cristalizado.

(5) El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones citado en cualquiera de los puntos (1) a (4) anteriores, en donde la capa B de vidrio es una capa de vidrio cristalizado producida precipitando cristales en una condición en la que una pluralidad de partículas de vidrio cristalizables se fusionan juntas.

**Efecto de la invención**

5 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un artículo de vidrio que tiene vidrio esférico cristalizado en él expresa hacia fuera un dibujo moteado a través de la precipitación de uno o más cristales esféricos cristalizados dentro de una capa de vidrio.

**Breve descripción de los dibujos**

10 La figura 1 es una vista en sección esquemática de la capa A de vidrio cristalizado del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención, que ilustra los elementos necesarios para su constitución en la dirección del espesor.  
 La figura 2A es una vista en planta de una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención, mientras que la figura 2B es una vista tridimensional de la figura 2A.  
 15 La figura 3C es una vista en planta de una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención, mientras que la figura 3D es una vista en planta de otra realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención.  
 La figura 4E es una vista en planta de una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención, mientras que la figura 4F es una vista tridimensional de la figura 4E.  
 20 Las figuras 5G, 5H, 5I y 5J son vistas esquemáticas en sección que ilustran un procedimiento de fabricación de una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención.

**Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

25 Algunas realizaciones necesarias para poner en práctica la presente invención se describen en detalle a continuación, mientras que la presente invención no se limita a estas realizaciones, y pueden realizarse diversas modificaciones dentro de los ámbitos de las reivindicaciones adjuntas. El símbolo de "-" utilizado en la presente memoria indica el intervalo de valor que cubre el límite inferior y el límite superior puesto respectivamente anterior y posterior al "-", incluyendo los valores de los límites superior e inferior.

La presente invención está relacionada con un artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones, incluyendo:

30 una capa A de vidrio cristalizado que contiene cristales principales seleccionados de al menos uno de los cristales de  $\beta$ -wollastonita y diopsida y que tiene un espesor superior a 6 mm e inferior o igual a 18 mm y uno o más cristales esféricos cristalizados precipitando dentro de la capa A de vidrio cristalizado; y

Una capa B de vidrio proporcionada de una manera que está unida por fusión sobre al menos una parte de al menos una superficie seleccionada entre una superficie horizontal y superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado.

35 En la presente invención, la superficie horizontal de la capa A de vidrio cristalizado significa una superficie vista en la dirección del espesor, mientras que la superficie lateral de la capa A de vidrio cristalizado significa la cara adyacente a la superficie horizontal.

40 La capa A de vidrio cristalizado incluye al menos un cristal principal seleccionado de  $\beta$ -wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) y dióxido ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ). El "cristal principal" referido aquí representa los cristales con la mayor proporción de contenido entre todos los cristales contenidos en el artículo de vidrio cristalizado.

45 La capa A de vidrio cristalizado es una capa producida realizando un tratamiento térmico de cristalización sobre una placa de vidrio cristalizable capaz de precipitar al menos un cristal principal seleccionado de cristales de  $\beta$ -wollastonita y diopsida, en el que el tratamiento térmico se realiza a una temperatura superior a la temperatura de transición. La placa de vidrio cristalizable capaz de precipitar al menos un cristal principal seleccionado de cristales de  $\beta$ -wollastonita y diopsida es el vidrio cristalizable cristalizado en la superficie, en el que cristales precipitan desde la superficie hacia el interior durante el tratamiento térmico realizado a una temperatura superior a la temperatura de transición. Por lo tanto, la capa A de vidrio cristalizado es una capa de vidrio cristalizado de tipo cristalizado de superficie que tiene precipitados de cristales en la porción de superficie. En la capa A de vidrio cristalizado, la porción de superficie con al menos un cristal principal seleccionado entre cristales de  $\beta$ -wollastonita y diopsida precipitando en el mismo es translúcido. Además, la "porción de superficie" aquí referida cubre la porción desde la superficie hasta aproximadamente 1/3 del espesor de la capa A de vidrio cristalizado, es decir desde la superficie a aproximadamente 2 mm a 6 mm de profundidad.

55 La porción de superficie de la capa A de vidrio cristalizado es translúcida. Por lo tanto, las formas y colores del vidrio cristalizado esférico que precipitan dentro de la capa A de vidrio cristalizado pueden ser vistos a través de la porción de superficie, expresada de este modo en la superficie, tal como la superficie que se puede ver cuando el artículo de vidrio se usa como un material exterior o interior para un edificio o un material de superficie para una mesa de

oficina. Por consiguiente, el artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención puede expresar un patrón moteado hacia fuera.

La capa A de vidrio cristalizado tiene un espesor superior a 6 mm e inferior o igual a 18 mm y tiene uno o más cristales esféricos cristalizados precipitando dentro de la capa de vidrio cristalizado. Cuando el espesor de la capa de vidrio cristalizado es 6 mm o inferior a 6 mm, el espacio dentro de la capa de vidrio cristalizado no es suficiente para permitir que el vidrio cristalizado esférico crezca completamente. Por lo tanto, el vidrio cristalizado esférico no puede formarse con éxito, de manera que es difícil obtener una capa de vidrio cristalizado que exprese hacia el exterior un patrón moteado. Por consiguiente, el espesor de la capa A de vidrio cristalizado es preferentemente mayor de 6 mm. Por otra parte, cuando el grosor de la capa de vidrio cristalizado es superior a 18 mm, la proporción de ocupación de la matriz de vidrio amorfo que queda dentro de la capa de vidrio cristalizado se hace más alta. Dado que las fisuras tienden a ocurrir en la matriz de vidrio, la resistencia del artículo de vidrio sería demasiado baja para mantener la viabilidad. Por lo tanto, el espesor de la capa A de vidrio cristalizado es preferentemente menor o igual a 18 mm. En la presente invención, teniendo en cuenta la precipitación del vidrio cristalizado esférico y la resistencia del vidrio, el espesor de la capa A de vidrio cristalizado está preferentemente dentro de un intervalo de 8-18 mm, incluso preferentemente un intervalo de 10-15 mm.

Dentro de la capa A de vidrio cristalizado, del mecanismo de formación del vidrio cristalizado esférico se supone como sigue. La capa A de vidrio cristalizado es una capa formada realizando un tratamiento térmico de cristalización sobre una placa de vidrio cristizable cristalizado en superficie. Antes o durante la placa de cristal cristizable de superficie cristalizada se trata térmicamente, tienden a ocurrir fisuras finas más adentro que la porción de superficie en la matriz de vidrio, y las fisuras finas se convierten en superficies límite. El vidrio cristalizado crece asimismo a partir de las superficies límite, formando de este modo el vidrio esférico cristalizado. El procedimiento usado para hacer las fisuras finas ocurre más en el interior que en la porción de la superficie en la matriz de vidrio de la placa de vidrio cristizable no está específicamente limitado. Por ejemplo, el procedimiento podría aplicar una fuerza sobre la placa de vidrio cristizable antes o durante el tratamiento térmico, o cambiar dramáticamente la temperatura para el tratamiento térmico. La fuerza aplicada sobre la placa de vidrio cristizable antes del tratamiento térmico, además de la fuerza aplicada mediante un mecanismo específico, puede ser una fuerza aplicada sobre la placa de vidrio cristizable durante el tratamiento térmico, refrigeración o transporte en el proceso de fabricación.

La forma del vidrio esférico cristalizado no está limitada a absolutamente esférica, y también puede estar cerca de esférica, o esférica parcial (por ejemplo, hemisférica). Preferentemente, la capa A de vidrio cristalizado tiene un exceso de matriz de vidrio amorfo que se extiende desde la porción de superficie en la dirección de espesor, en la que es preferible precipitar uno o más cristales esféricos cristalizados en la matriz de vidrio.

El tamaño del vidrio esférico cristalizado no está limitado específicamente. El tamaño del vidrio cristalizado esférico que precipita dentro de la capa A de vidrio cristalizado cambia según el espesor. Cuando el espesor de la capa A de vidrio cristalizado es más grueso, el tamaño del vidrio cristalizado esférico será mayor; y cuando el espesor de la capa A de vidrio cristalizado es más delgado, el tamaño del vidrio cristalizado esférico será menor. Dado que el patrón moteado expresado fuera del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención proviene del vidrio cristalizado esférico precipitado dentro de la capa A de vidrio cristalizado, el tamaño del vidrio cristalizado esférico puede ajustarse seleccionando el espesor de la capa A de vidrio cristalizado para ajustar el tamaño del patrón moteado.

El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención incluye al menos la capa A de vidrio cristalizado y la capa B de vidrio. La capa B de vidrio es una capa provista de manera de unión por fusión sobre al menos una parte de al menos una superficie seleccionada entre una superficie horizontal y superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado para reforzar la resistencia de la capa A de vidrio cristalizado. La capa B de vidrio puede proporcionarse de manera de unión por fusión sobre al menos una parte de una superficie horizontal de la capa A de vidrio cristalizado o puede proporcionarse de una manera de unión por fusión sobre al menos una parte de una superficie lateral de la capa A de vidrio cristalizado. Además, la capa B de vidrio puede proporcionarse de una manera de unión por fusión sobre al menos una parte de una superficie horizontal de la capa A de vidrio cristalizado y sobre al menos una parte de una superficie lateral de la capa A de vidrio cristalizado. Cuando la capa B de vidrio se proporciona de una manera de unión por fusión en una superficie horizontal de la capa A de vidrio cristalizado, en vista de la resistencia del vidrio, es preferible proporcionar la capa B de vidrio en una forma de unión por fusión sobre toda la superficie horizontal de la capa A de vidrio cristalizado. Cuando la capa B de vidrio es proporcionada en una forma de unión por fusión sobre las superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado, en vista de la resistencia del vidrio, es preferible proporcionar la capa B de vidrio en una forma de unión por fusión alrededor de las superficies laterales circunferenciales totales de la capa A de vidrio cristalizado. Además, si la forma del artículo de vidrio es casi un tetragono, en vista de la resistencia del vidrio, es preferible proporcionar la capa B de vidrio en una forma de unión por fusión sobre dos superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado, en el que las dos superficies laterales son opuestas entre sí.

La capa B de vidrio puede ser una capa de vidrio cristalizado o una capa de vidrio no cristalizado, pero preferentemente una capa de vidrio cristalizado. Cuando la capa B de vidrio es una capa de vidrio cristalizado, los coeficientes de expansión térmica de la capa A de vidrio cristalizado y la capa B de vidrio son similares, de modo que el artículo de vidrio cristalizado de acuerdo con la presente invención no es propenso a romperse. De manera

similar, la capa B de vidrio y la capa A de vidrio cristalizado son preferentemente el vidrio cristalizado que tiene el mismo tipo de cristales principales. Cuando la capa B de vidrio es una capa de vidrio cristalizado, en vista de la resistencia del vidrio, es preferible que la capa B de vidrio se cristalice en la parte central.

5 El espesor de la capa B de vidrio no está específicamente limitado y puede seleccionarse adecuadamente para su aplicación. Preferentemente, el grosor está dentro de un intervalo de 6-20 mm, incluso preferentemente un intervalo de 10-15 mm. Preferentemente, la capa B de vidrio tiene una resistencia mecánica de 500 kg/cm<sup>2</sup> o superior, medido por prueba de flexión de tres puntos. El módulo de la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la capa A de vidrio cristalizado y el de la capa B de vidrio a 30-380 °C (denominado en lo sucesivo "la diferencia de coeficientes de expansión térmica") está preferentemente dentro del intervalo de  $0-10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , incluso  
10 preferentemente dentro de un intervalo de  $0-3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ . Cuando la diferencia de coeficientes de expansión térmica está dentro de un intervalo de  $0-10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , durante la etapa de enfriamiento del tratamiento térmico de cristalización para fabricar el artículo de vidrio cristalizado, la diferencia de la cantidad de contracción térmica de la capa A de vidrio cristalizado y la capa B de vidrio (que se fusionan) no será mayor, de forma que el artículo de vidrio tiene una ventaja de no ser propenso a romperse. Además, por ejemplo, cuando el artículo de vidrio cristalizado que  
15 tiene patrones de acuerdo con la presente invención se utiliza como un material de superficie para un escritorio, el artículo de vidrio cristalizado no es propenso a romperse incluso cuando una fuente de calor de alta temperatura se coloca cerca del material de superficie del escritorio.

Preferentemente, la capa B de vidrio es una capa de vidrio cristalizado producida por la precipitación de cristales en una condición en la que una pluralidad de partículas de vidrio cristalizables se fusionan entre sí. La capa de vidrio  
20 cristalizado formada precipitando cristales en una condición en la que una pluralidad de partículas de vidrio cristalizables se fusionan usualmente expresa un patrón de mármol. Cuando la capa B de vidrio se proporciona en una forma de unión por fusión sobre superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado, puesto que la capa B de vidrio puede expresar un patrón de mármol, el patrón de mármol puede proporcionarse en una parte del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de la presente invención. Además, las partículas de vidrio cristalizables  
25 significan que el vidrio cristalizables en forma de partícula, que puede estar en forma de una esfera, una partícula, un polvo, una pieza pequeña o una barra. Las formas de las partículas de vidrio no están limitadas específicamente, y los tamaños de las mismas tampoco están limitados específicamente, aunque el tamaño medio de partículas está preferentemente dentro de un intervalo de aproximadamente 1-7 mm. Por ejemplo, las partículas de vidrio cristalizables pueden producirse mediante los siguientes procedimientos: enfriar rápidamente el vidrio fundido por  
30 enfriamiento con agua, o romper el vidrio a granel mediante un procedimiento de rompimiento mecánico convencional.

El espesor del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención no está específicamente limitado, y puede seleccionarse adecuadamente para su aplicación o propósito de uso. En vista de aspectos prácticos tales como la resistencia a la tensión, la eficacia de producción y los costes de producción, el  
35 espesor apropiado es más de 6 mm a 35 mm o inferior a 35 mm, incluso preferentemente 8 mm a 30 mm y absolutamente preferible 10 mm a 25 mm.

Una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención se describe a continuación haciendo referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a esta realización.

40 La figura 1 es una vista en sección esquemática de la capa A de vidrio cristalizado del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención, ilustrando los elementos necesarios para constituirlo en la dirección del espesor. Una superficie 101 delantera es una superficie que es visible cuando se usa como un material exterior o interior para un edificio o un material de superficie para muebles. Una superficie 102 trasera es una superficie opuesta a la superficie 101 delantera. Una superficie 103 lateral es una superficie adyacente a la  
45 superficie 101 delantera y la superficie 102 trasera. La capa B de vidrio (no mostrada) está proporcionada de una manera de unión por fusión sobre al menos una parte de al menos una superficie seleccionada entre la superficie 102 trasera y la superficie 103 lateral. Una porción 104 de superficie cubre la porción desde la superficie hasta aproximadamente 1/3 del espesor de la capa A de vidrio cristalizado en la dirección de la profundidad, precipitando al menos uno de los cristales de  $\beta$ -wollastonita y diopsida como cristales principales y siendo translúcida. Una  
50 porción central en la dirección del espesor 105 es la porción distinta de la porción 104 de superficie, e incluye una matriz de vidrio amorfo. El vidrio 106a cristalizado esférico ha precipitado completamente dentro de la porción central en la dirección del espesor 105. El vidrio 106b cristalizado esférico ha precipitado desde la porción central en la dirección del espesor 105 hasta la porción 104 de superficie. El vidrio 106c cristalizado esférico ha precipitado desde la parte central en la dirección del espesor 105 hasta la porción 104 de superficie, que tiene una forma semiesférica.  
55 La razón de haber crecido una forma semiesférica se supone que el vidrio cristalizado esférico se formó en la porción central en la dirección del espesor 105 debido a fisuras finas, particularmente, en el lugar cerca de la porción 104 de superficie, y el cristal 106c esférico cristalizado fue formada mediante el uso de la fisura fina como una superficie límite.

La figura 2A es una vista en planta de una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de  
60 acuerdo con la presente invención, mientras que la figura 2B es una vista tridimensional de la figura 2A. En cuanto a la figura 2B, la superficie proximal del artículo de vidrio se muestra mediante una sección transversal cortada a lo

largo de la dirección de espesor. El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones 1 mostrados en las figuras 2A y 2B incluye una capa A 11 de vidrio cristalizado y una capa B 16 de vidrio (la capa B 16 de vidrio no se muestra en la figura 2A). La capa B 16 de vidrio está proporcionada de una manera de unión por fusión sobre toda una superficie horizontal de la capa A 11 de vidrio cristalizado. Una matriz 13 de vidrio se extiende desde una porción 15 de superficie translúcida de la capa A 11 de vidrio cristalizado en la dirección del espesor, y ha precipitado vidrio 14 esférico cristalizado. Los patrones 12 moteados son patrones expresados por el aspecto de la forma y el color del vidrio 14 cristalizado esférico a través de la porción 15 de superficie translúcida.

La figura 3C es una vista en planta de una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención. El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones 2 mostrados en la figura 3C incluye una capa A 21 de vidrio cristalizado y una capa B 26 de vidrio. La capa B 26 de vidrio está proporcionada de una manera de unión por fusión sobre dos superficies laterales de la capa A 21 de vidrio cristalizado, en la que las dos superficies laterales están opuestas entre sí. Los patrones 22 moteados son patrones expresados por el aspecto de la forma y el color del vidrio cristalizado esférico (no mostrado) que precipita dentro de la capa A 21 de vidrio cristalizado a través de la porción de superficie translúcida.

La figura 3D es una vista en planta de otra realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención. El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones 3 mostrados en la figura 3D incluye una capa A 31 de vidrio cristalizado y una capa B 36 de vidrio. La capa B 36 de vidrio está proporcionada de una manera de unión por fusión alrededor de toda la circunferencia de las superficies laterales de la capa A 31 de vidrio cristalizado. Los patrones 32 moteados son patrones expresados por el aspecto de la forma y el color del vidrio cristalizado esférico (no mostrado) que precipita dentro de la capa A 31 de vidrio cristalizado a través de una porción de superficie translúcida.

La figura 4E es una vista en planta de una realización del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención, mientras que la figura 4F es una vista tridimensional de la figura 4E. En cuanto a la figura 4F, la superficie proximal del artículo de vidrio se muestra por la sección transversal cortada a lo largo de la dirección de espesor. El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones 4 mostrados en las figuras 4E y 4F incluye dos capas A 41 de vidrio cristalizadas y tres capas B 46 de vidrio. Las dos capas A 41 de vidrio cristalizado y las tres capas B 46 de vidrio están dispuestas alternativamente en una manera de unión por fusión entre sí. Las matrices 43 de vidrio se extienden desde las porciones 45 de superficie translúcida de las capas A 41 de vidrio cristalizado en la dirección del espesor, y han precipitado cristales 44 esféricos cristalizados. Los patrones 42 moteados son patrones expresados por la apariencia de la forma y el color del vidrio 44 esférico cristalizado a través de las porciones 45 de superficie translúcida.

La composición preferida de la capa A de vidrio cristalizado y la composición preferente de la capa B de vidrio como una capa de vidrio cristalizado se describen como sigue.

(1) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  50-65 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3-13 %,  $\text{CaO}$  15-25 %, y  $\text{ZnO}$  2-10 %, en porcentaje en peso, añadiendo al menos un tipo de oxidantes de teñido a una cantidad efectiva de 5 % o menos y precipitando la  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(2) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  45-75 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-13 %,  $\text{CaO}$  6-14,5 %,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  1-13 %, y  $\text{BaO} + \text{ZnO}$  4-24 % ( $\text{BaO}$  0-20 %,  $\text{ZnO}$  0-18 %), en peso al menos un tipo de oxidantes de teñido a una cantidad efectiva de 10 % o menos, y precipitando la  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(3) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  45-75 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-15 %,  $\text{CaO}$  8-20 %,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  1-15 %,  $\text{BaO} + \text{ZnO}$  4-25 % ( $\text{BaO}$  0-18 %,  $\text{ZnO}$  0-18 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2-8 %,  $\text{TiO}_2$  0,1-7 %,  $\text{MnO}_2$  0,1-5 %,  $\text{CoO}$  0-2 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-3 %,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0-1 % y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0-1 %, en porcentaje en peso, y precipitando  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(4) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  48-68 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5-17 %,  $\text{CaO}$  6-22 %,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  5-22 %,  $\text{MgO}$  0,2-8 %,  $\text{BaO} + \text{ZnO}$  < 15 % ( $\text{BaO}$  0-8 %,  $\text{ZnO}$  0-9 %),  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-6 %, y al menos un tipo de oxidantes de teñido con una cantidad total de 0-10 %, en porcentaje en peso, y precipitando  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(5) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  40-75 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2-15 %,  $\text{CaO}$  3-15 %,  $\text{ZnO}$  0-15 %,  $\text{BaO}$  0-20 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-10 %, y  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$  2-20 %, al menos un tipo de oxidantes de teñido con una cantidad total de 0-10 %,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0-1 % y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0-1 %, en porcentaje en peso, y precipitando  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(6) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  45-75 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-25 %,  $\text{CaO} + \text{MgO}$  1,5-13 % ( $\text{CaO}$  1-12,5 %,  $\text{MgO}$  0,5-12 %),  $\text{BaO}$  0-18 %,  $\text{ZnO}$  0-18 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  1-15 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0-7 %,  $\text{Li}_2\text{O}$  0-5 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-10 %,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0-10 %, al menos un tipo de oxidantes de teñido con una cantidad total de 0-10 %,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0-1 % y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0-1 %, en porcentaje en peso, y diopsida precipitante como cristal principal.

(7) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  40-75 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2-15 %,  $\text{CaO}$  3-20 %,  $\text{ZnO}$  0-15 %,  $\text{BaO}$  0-20 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-10 %,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$  2-20 %, al menos un tipo de oxidantes de teñido con una cantidad total de 0-10 %,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0-1 %,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0-1 %, en porcentaje en peso, y precipitando  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(8) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $\text{SiO}_2$  45-75 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1-25 %,  $\text{CaO}$  1-20 %,  $\text{MgO}$  0,5-17 %,  $\text{BaO}$  0-18 %,  $\text{ZnO}$  0-18 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  1-15 %,  $\text{K}_2\text{O}$  0-7 %,  $\text{Li}_2\text{O}$  0-5 %,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-10

%,  $P_2O_5$  0-10 %, al menos un tipo de oxidantes de teñido con una cantidad total de 0-10 %,  $As_2O_3$  0-1 %,  $Sb_2O_3$  0-1 %, en porcentaje en peso, y diopsida precipitante como cristal principal.

(9) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $SiO_2$  45-70 %,  $Al_2O_3$  1-13 %,  $CaO$  6-25 %,  $Na_2O + K_2O + Li_2O$  0,1-20 %,  $BaO + ZnO$  4-24 % ( $BaO$  0-20 %,  $ZnO$  0-18 %), cada uno de los oxidantes de teñido ( $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ , etc.), 0-10 %, en porcentaje en peso, y precipitando la  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(10) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $SiO_2$  45-75 %,  $Al_2O_3$  1-25 %,  $CaO$  1-20 %,  $MgO$  0,5-17 %,  $BaO$  0-18 %,  $ZnO$  0-18 %,  $Na_2O$  1-15 %,  $K_2O$  0-7 %,  $Li_2O$  0-5 %,  $B_2O_3$  0-10 %,  $P_2O_5$  0-10 %,  $As_2O_3$  0-1 %,  $Sb_2O_3$  0-1 %, al menos un tipo de oxidantes de teñido con una cantidad total de 0-10 %, en porcentaje en peso, y precipitación del diopsida como cristal principal.

(11) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $SiO_2$  45-75 %,  $Al_2O_3$  1-15 %,  $CaO$  6-20 %,  $Na_2O + K_2O$  1-15 %,  $BaO + ZnO$  4-25 % ( $BaO$  0-18 %,  $ZnO$  0-18 %),  $NiO$  0,05-5 %,  $CoO$  0,01-5 %, en porcentaje en peso, y precipitación de  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(12) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $SiO_2$  50-75 %,  $Al_2O_3$  1-15 %,  $CaO + Li_2O + B_2O_3$  10-17,5 % ( $CaO$  6-16,5 %,  $Li_2O$  0,1-5 %,  $B_2O_3$  0-1,5 %),  $ZnO$  2,5-12 %,  $BaO$  0-12 %,  $Na_2O + K_2O$  0,1-15 %,  $As_2O_3$  0-1 %,  $Sb_2O_3$  0-1 %,  $MgO$  0-1,5 %,  $SrO$  0-1,5 %,  $TiO_2$  0-1 %,  $ZrO_2$  0-1 %,  $P_2O_5$  0-1 %, y al menos un tipo de oxidantes de teñido (al menos uno de  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$  y  $CuO$ ) con una cantidad total de 0-10 %, en porcentaje en peso, y precipitando  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

(13) El vidrio cristalizado puede formarse utilizando un componente principal que comprende  $SiO_2$  45-77 %,  $Al_2O_3$  1-25 %,  $CaO$  2-25 %,  $ZnO$  0-18 %,  $BaO$  0-20 %,  $MgO$  0-17 %,  $Na_2O$  1-15 %,  $K_2O$  0-7 %,  $Li_2O$  0-5 %,  $B_2O_3$  0-1,5 %, al menos un tipo de oxidantes de teñido (tales como  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$  y  $CuO$ ) con una cantidad total de 0-10 %,  $As_2O_3$  0-1 %,  $Sb_2O_3$  0-1 %,  $SrO$  0-1,5 %,  $TiO_2$  0-1 %,  $ZrO_2$  0-1 %, y  $P_2O_5$  0-1 %, en porcentaje en peso, y precipitando  $\beta$ -wollastonita como cristal principal.

Procedimiento de fabricación de un artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones.

El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención se puede producir por el siguiente procedimiento. Sin embargo, la presente invención no se limita al procedimiento siguiente.

El artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de la presente invención se produce preparando respectivamente una placa de vidrio cristalizable para formar la capa A de vidrio cristalizado y una placa de vidrio o partículas de vidrio para formar la capa B de vidrio y aplicando un tratamiento térmico cuando la última placa de vidrio o las partículas de vidrio entran en contacto con al menos una parte de al menos una de una superficie horizontal y superficies laterales del primer vidrio cristalizable, con el fin de fundir estos materiales de vidrio y luego cristalizarse. En vista de la viabilidad o coste de producción, una realización preferible de la presente invención puede seguir el procedimiento de fabricación descrito a continuación.

Una realización de un procedimiento de fabricación del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención se describe a continuación haciendo referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, el procedimiento de fabricación de acuerdo con la presente invención no se limita a esta realización.

Las figuras 5G-5J son vistas esquemáticas en sección de una realización del procedimiento de fabricación del artículo de vidrio cristalizado que tiene patrones de acuerdo con la presente invención. Específicamente, los dibujos demuestran el estado de colocar materiales de vidrio dentro de un bastidor ignífugo. En las figuras 5G-5J, una placa 51 de vidrio cristalizable para formar la capa A de vidrio cristalizado y una placa 52 de vidrio o partículas 53 de vidrio para formar la capa B de vidrio se colocan dentro de un bastidor 50 ignífugo que está recubierto con desmoldeantes en las superficies lateral e inferior en esto. La placa 52 de vidrio no se limita a una sola pieza de placa de vidrio. Por ejemplo, se pueden apilar dos o más de dos placas de vidrio, o se pueden alinear dos o más de dos barras de vidrio sin espacio entre ellas. En cuanto a las partículas 53 de vidrio, se coloca una pluralidad de partículas 53 de vidrio apiladas.

En la realización mostrada en la figura 5G, se coloca una pieza 52 de placa de vidrio, o se colocan una pluralidad de partículas 53 de vidrio apiladas, en la parte inferior del bastidor 50 ignífugo. Una pieza de la placa 51 de vidrio cristalizable se coloca sobre la placa 52 de vidrio o las partículas 53 de vidrio.

En la realización mostrada en la figura 5H, se coloca una pieza de placa 51 de vidrio cristalizable, que es más pequeña que el bastidor 50 ignífugo, sobre el fondo del bastidor 50 ignífugo, para formar un espacio entre la placa 51 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor 50 ignífugo. La placa 52 de vidrio se coloca o las partículas 53 de vidrio se colocan apilándose de manera que se mantengan insertándose entre la placa 51 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor 50 ignífugo.

En la realización mostrada en la figura 5I, se coloca una pieza de placa 52 de vidrio, o una pluralidad de partículas 53 de vidrio se colocan apilándose, en la parte inferior del bastidor 50 ignífugo. Una placa 51 de vidrio cristalizable, que es más pequeña que el bastidor 50 ignífugo, se coloca sobre la placa 52 de vidrio o las partículas 53 de vidrio, para formar un espacio entre la placa 51 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor 50 ignífugo. Además, se coloca la placa 52 de vidrio o se colocan las partículas 53 de vidrio apiladas de manera que se mantengan insertándose entre la placa 51 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor 50 ignífugo.

En la realización mostrada en la figura 5J, se colocan dos piezas de placa 51 de vidrio cristalizante en el fondo del bastidor 50 ignífugo, para formar espacios entre las dos placas 51 de vidrio cristalizables y la pared lateral del bastidor 50 ignífugo, y un espacio entre las dos placas 51 de vidrio cristalizables. La placa 52 de vidrio se coloca o las partículas 53 de vidrio se colocan apilándose de manera que se mantengan insertándose entre la placa 51 de vidrio cristalizante y la pared lateral del bastidor 50 ignífugo. Además, se coloca la placa 52 de vidrio o se colocan las partículas 53 de vidrio apiladas de manera que se mantengan insertándose entre las dos placas 51 de vidrio cristalizables.

A continuación, se aplica un tratamiento térmico sobre los materiales de vidrio mostrados en las figuras 5G-5J. El tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura superior a las temperaturas de transición de todos los materiales con el fin de fusionar los materiales de vidrio juntos. Además, el tratamiento térmico se lleva a cabo para cristalizar la placa de vidrio cristalizante para formar la capa A de vidrio cristalizado y precipitar al menos uno de  $\beta$ -wollastonita y diopsida como los cristales principales en la placa de vidrio cristalizante. La temperatura y el tiempo específicos para el tratamiento térmico pueden seleccionarse adecuadamente basándose en las temperaturas de transición de los materiales de vidrio o los espesores de las placas de vidrio. Típicamente, después de que la temperatura se eleva a una velocidad de 60-600 °C/hora a partir de la temperatura ambiente, se retiene preferentemente dentro de un intervalo de 1030-1130 °C, de manera absolutamente preferible dentro de un intervalo de 1050-1100 °C. Además, es preferible llevar a cabo la etapa de enfriamiento lento después de que el tratamiento térmico se lleva a cabo durante aproximadamente 0,5-5 horas.

Para el artículo de vidrio cristalizado obtenido a partir del tratamiento térmico antes mencionado, puede realizarse una etapa de rectificado de la superficie de vidrio o una etapa de corte de corte del artículo de vidrio cristalizado para hacer que el artículo de vidrio tenga un tamaño o forma predeterminada, Una necesidad de ajustar el espesor del artículo de vidrio cristalizado o de finalizar finamente la superficie de vidrio.

El artículo de vidrio cristalizado de la presente invención es, por ejemplo, adecuado para ser utilizado como un material exterior o interior para un edificio, y un material de superficie para muebles.

## 25 Realizaciones

Las siguientes realizaciones se proporcionan para aclarar adicionalmente la presente invención, pero no para limitar los alcances de la presente invención.

### Ejemplo 1

Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 65,1 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,6 %, CaO 12,0 %, ZnO 6,6 %, BaO 4,1 %, Na<sub>2</sub>O 3,3 %, y K<sub>2</sub>O 2,3 %, en porcentaje en masa, se fundió a 1500 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se moldeó en una placa de vidrio por el procedimiento Rollout, para dar una placa a1 de vidrio cristalizante que tenía un espesor de 7 mm.

Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 64,9 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,6 %, CaO 12,0 %, ZnO 6,6 %, BaO 4,1 %, Na<sub>2</sub>O 3,3 %, K<sub>2</sub>O 2,3 %, y NiO 0,2 %, en porcentaje en masa, se fundió a 1500 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se granuló con agua, se secó y después se clasificó para dar partículas b1 de vidrio cristalizables que tenían un tamaño de partícula de 1-7 mm.

La placa a1 de vidrio cristalizante (80 mm x 80 mm) conformada en un cuadrado se colocó sobre el fondo del bastidor ignífugo (100 mm x 100 mm) recubierto con desmoldeantes, para formar un espacio entre la placa a1 de vidrio cristalizante y la pared lateral del bastidor ignífugo. Las partículas b1 de vidrio cristalizables apiladas para tener un espesor de 8-10 mm se colocaron de manera que se mantuvieran insertándose entre la placa a1 de vidrio cristalizante y la pared lateral del bastidor ignífugo. A continuación, la placa a1 de vidrio cristalizante y las partículas b1 de vidrio cristalizables se suavizaron y fusionaron y luego precipitaron cristales elevando la temperatura a una velocidad de 180 °C/hora, manteniendo la temperatura a 1100 °C durante una hora.

Como se describió anteriormente, el artículo de vidrio cristalizado obtenido incluía la capa A de vidrio cristalizado formada a partir de la placa a1 de vidrio cristalizante y la capa B de vidrio cristalizado formada a partir de las partículas b1 de vidrio cristalizables colocadas alrededor de toda la circunferencia de las superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado en una forma de unión por fusión. En el artículo de vidrio cristalizado de tamaño 7 mm en espesor total (el espesor de la capa A de vidrio cristalizado), se incrustó un vidrio cristalizado blanco dentro del bastidor beige de 10 mm de ancho.

De acuerdo con los resultados del ensayo de difracción de rayos X, la  $\beta$ -wollastonita precipitó como cristal principal en la capa A de vidrio cristalizado, así como en la capa B de vidrio cristalizado. El artículo de vidrio cristalizado expresó un patrón moteado en la superficie del vidrio cristalizado A. Al cortar el artículo de vidrio cristalizado y examinar la sección transversal del mismo, se puede encontrar que en la capa A de vidrio cristalizado, había precipitados de cristales desde la superficie hacia el interior y una matriz de vidrio extendida desde la porción de superficie en la dirección del espesor, en el que el vidrio cristalizado esférico precipita en la matriz de vidrio.



**Ejemplo 2**

5 Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 64,9 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,6 %, CaO 12,0 %, ZnO 6,6 %, BaO 4,1 %, Na<sub>2</sub>O 3,3 %, K<sub>2</sub>O 2,3 %, y NiO 0,2 %, en porcentaje en masa, se fundió a 1500 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se moldeó en una placa de vidrio por el procedimiento de laminación, para dar una placa a2 de vidrio cristalizante que tenía un espesor de 12 mm.

Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 62,0 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,0 %, MgO 4,5 %, CaO 9,0 %, BaO 4,6 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,0 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,35 %, Na<sub>2</sub>O 5,0 %, K<sub>2</sub>O 3,0 %, y CoO 0,05 %, en porcentaje en masa, se fundió a 1500 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se granuló con agua, se secó y después se clasificó para dar partículas b2 de vidrio cristalizables que tenían un tamaño de partícula de 3-7 mm.

10 La placa a2 de vidrio cristalizante (120 mm x 120 mm) conformada en un cuadrado se colocó en el fondo del bastidor ignífugo (150 mm x 150 mm) recubierto con desmoldeantes, para formar un espacio entre la placa a2 de vidrio cristalizante y la pared lateral del bastidor ignífugo. Las partículas b2 de vidrio cristalizables apiladas para tener un espesor de 13-15 mm se colocaron de modo que se mantuvieran insertándose entre la placa a2 de vidrio cristalizante y la pared lateral del bastidor ignífugo. A continuación, la placa a2 de vidrio cristalizante y las partículas b2 de vidrio cristalizables se suavizaron y fusionaron juntas y luego precipitaron cristales elevando la temperatura a una velocidad de 120 °C/hora y reteniendo la temperatura a 1080 °C durante 1,5 horas.

20 Como se describió anteriormente, el artículo de vidrio cristalizado obtenido incluía la capa A de vidrio cristalizado formada a partir de la placa a2 de vidrio cristalizante y la capa B de vidrio cristalizado formada a partir de las partículas b2 de vidrio cristalizables colocadas alrededor de toda la circunferencia de las superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado en una forma de unión por fusión. En el artículo de vidrio cristalizado de 12 mm de espesor total (espesor de la capa A de vidrio cristalizado), se encajó un vidrio cristalizado de color beige dentro del bastidor gris de 15 mm de ancho.

25 De acuerdo con los resultados del ensayo de difracción de rayos X, la β-wollastonita precipitó como cristal principal en la capa A de vidrio cristalizado y la diopsida precipitó como cristal principal en la capa B de vidrio cristalizado. El artículo de vidrio cristalizado expresó un patrón moteado sobre la superficie de la capa A de vidrio cristalizado. Al cortar el artículo de vidrio cristalizado y examinar su sección transversal, se puede encontrar que en la capa A de vidrio cristalizado, había cristales que precipitaban desde la superficie hacia el interior y una matriz de vidrio extendida desde la porción de superficie en la dirección del espesor, en la que el vidrio cristalizado esférico precipitó en la matriz de vidrio.

**Ejemplo 3**

30 Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 62,0 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,0 %, MgO 4,5 %, CaO 9,0 %, BaO 4,6 %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,0 %, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,35 %, Na<sub>2</sub>O 5,0 %, K<sub>2</sub>O 3,0 %, y CoO 0,05 %, en porcentaje en masa, se fundió a 1500 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se moldeó en una placa de vidrio por el procedimiento de laminación, para dar una placa a3 de vidrio cristalizante que tenía un grosor de 18 mm.

35 Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 62,2 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,9 %, CaO 12,9 %, ZnO 5,2 %, BaO 6,0 %, Na<sub>2</sub>O 4,6 %, K<sub>2</sub>O 2,1 %, Li<sub>2</sub>O 1,0 %, y NiO 0,1 %, en porcentaje en masa, se fundió a 1450 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se granuló con agua, se secó y después se clasificó para dar partículas b3 de vidrio cristalizables que tenían un tamaño de partícula de 1-7 mm.

40 La placa a3 de vidrio cristalizante (160 mm x 160 mm) conformada en un cuadrado se colocó en el fondo del bastidor ignífugo (200 mm x 200 mm) recubierto con desmoldeantes, para formar un espacio entre la placa a3 de vidrio cristalizante y la pared lateral del bastidor ignífugo. Las partículas b3 de vidrio cristalizables apiladas para tener un espesor de 19-21 mm se colocaron de manera que se mantuvieran insertándose entre la placa a3 de vidrio cristalizante y la pared lateral del bastidor a prueba de fuego. A continuación, la placa a3 de vidrio cristalizante y las partículas b3 de vidrio cristalizables se suavizaron y fusionaron y luego precipitaron cristales elevando la temperatura a una velocidad de 120 °C/hora y reteniendo la temperatura a 1080 °C durante 1,5 horas.

45 Como se describió anteriormente, el artículo de vidrio cristalizado obtenido incluía la capa A de vidrio cristalizado formada a partir de la placa a3 de vidrio cristalizante y la capa B de vidrio cristalizado formada a partir de las partículas b3 de vidrio cristalizables colocadas alrededor de toda la circunferencia de las superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado en una forma de unión por fusión. En el artículo de vidrio cristalizado de 18 mm de espesor total (el espesor de la capa A de vidrio cristalizado), se incrustó un vidrio gris cristalizado dentro del bastidor beige de 20 mm de ancho.

50 De acuerdo con los resultados del ensayo de difracción de rayos X, la diopsida precipitó como cristal principal en la capa A de vidrio cristalizado y precipitó β-wollastonita como cristal principal en la capa B de vidrio cristalizado. El artículo de vidrio cristalizado expresó un patrón moteado sobre la superficie de la capa A de vidrio cristalizado. Al cortar el artículo de vidrio cristalizado y examinar su sección transversal, se puede encontrar que en la capa A de vidrio cristalizado, había cristales que precipitaban desde la superficie hacia el interior y una matriz de vidrio extendida desde la porción de superficie en la dirección del espesor, en la que el vidrio cristalizado esférico precipitó

en la matriz de vidrio.

#### Ejemplo 4-1

5 Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 62,2 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,9 %, CaO 12,9 %, ZnO 5,2 %, BaO 6,0 %, Na<sub>2</sub>O 4,6 %, K<sub>2</sub>O 2,1 %, Li<sub>2</sub>O 1,0 %, y NiO 0,1 %, en porcentaje en masa, se fundió a 1450 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se moldeó en una placa de vidrio por el procedimiento de laminación, para dar una placa a4 de vidrio cristalizables que tenía un espesor de 10 mm.

10 Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 62,3 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,9 %, CaO 12,9 %, ZnO 5,2 %, BaO 6,0 %, Na<sub>2</sub>O 4,6 %, K<sub>2</sub>O 2,1 %, y Li<sub>2</sub>O 1,0 %, en porcentaje de masa, se fundió a 1450 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se granuló en agua, se secó y después se clasificó para dar partículas b4 de vidrio cristalizables que tenían un tamaño de partícula de 1-7 mm.

15 Las partículas b4 de vidrio cristalizables se apilaron en todo el fondo del bastidor ignífugo (100 mm x 100 mm) recubierto con desmoldeantes, para dar un espesor de 7-10 mm. La placa a4 de vidrio cristalizada cuadrada (100 mm x 100 mm) se colocó sobre las partículas b4 de vidrio cristalizables apiladas. A continuación, la placa a4 de vidrio cristalizables y las partículas b4 de vidrio cristalizables se suavizaron y fusionaron y luego precipitaron cristales elevando la temperatura a una velocidad de 180 °C/hora y reteniendo la temperatura a 1080 °C durante 1 hora.

20 Como se ha descrito anteriormente, el artículo de vidrio cristalizado obtenido incluía la capa A de vidrio cristalizado formada a partir de la placa a4 de vidrio cristalizables y la capa B de vidrio cristalizado formada a partir de las partículas b4 de vidrio cristalizables colocadas sobre toda la superficie horizontal de la capa A de vidrio cristalizado en una forma de unión por fusión. El artículo de vidrio cristalizables tenía un espesor total de aproximadamente 16 mm (el grosor de la capa A de vidrio cristalizado era 10 mm y el grosor de la capa B de vidrio cristalizado era de aproximadamente 6 mm) y tenía una cara frontal de color beige.

25 De acuerdo con los resultados del ensayo de difracción de rayos X, la β-wollastonita precipitó como el cristal principal en la capa A de vidrio cristalizado, así como en la capa B de vidrio cristalizado. El artículo de vidrio cristalizado expresó un patrón moteado en la superficie de la capa A de vidrio cristalizado. Al cortar el artículo de vidrio cristalizado y examinar su sección transversal, se puede encontrar que en la capa A de vidrio cristalizado se precipitaban cristales desde la superficie hacia el interior y una matriz de vidrio extendida desde la porción de superficie en la dirección del espesor, en el que el vidrio cristalizado esférico precipitó en la matriz de vidrio.

#### Ejemplo 4-2

30 La placa a4 de vidrio cristalizables que tiene un espesor de 10 mm se preparó de acuerdo con el procedimiento indicado en el ejemplo 4-1.

Un material de vidrio sinterizado que comprende SiO<sub>2</sub> 62,3 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5,9 %, CaO 12,9 %, ZnO 5,2 %, BaO 6,0 %, Na<sub>2</sub>O 4,6 %, K<sub>2</sub>O 2,1 %, y Li<sub>2</sub>O 1,0 %, en porcentaje de masa, se fundió a 1450 °C durante 16 horas. A continuación, el vidrio fundido se moldeó en una placa de vidrio por el procedimiento de laminación, para dar una placa b4 de vidrio cristalizables que tenía un espesor de 6 mm.

35 La placa b4 de vidrio cristalizables (100 mm x 100 mm) conformada en un cuadrado se colocó sobre el fondo del bastidor ignífugo (100 mm x 100 mm) recubierto con desmoldeantes. La placa a4 de vidrio cristalizables cuadrada (100 mm x 100 mm) se colocó sobre la placa b4 de vidrio cristalizables. A continuación, la placa a4 de vidrio cristalizables y la placa b4 de vidrio cristalizables se suavizaron y fusionaron y luego precipitaron cristales elevando la temperatura a una velocidad de 180°C/hora y reteniendo la temperatura a 1080°C durante 1 hora.

40 Como se ha descrito anteriormente, el artículo de vidrio cristalizado obtenido incluía la capa A de vidrio cristalizado formada a partir de la placa a4 de vidrio cristalizables y la capa B de vidrio cristalizado formada a partir de la placa b4 de vidrio cristalizables colocada sobre toda la superficie horizontal de la capa A de vidrio cristalizado en una forma de unión por fusión. El artículo de vidrio cristalizables tenía un espesor total de 16 mm (el grosor de la capa A de vidrio cristalizado era de 10 mm y el espesor de la capa B de vidrio cristalizado era de 6 mm) y tenía el frente de color beige.

45 De acuerdo con los resultados del ensayo de difracción de rayos X, la β-wollastonita precipitó como el cristal principal en la capa A de vidrio cristalizado, así como en la capa B de vidrio cristalizado. El artículo de vidrio cristalizado expresó un patrón moteado en la superficie de la capa A de vidrio cristalizado. Al cortar el artículo de vidrio cristalizado y examinar su sección transversal, se puede encontrar que en la capa A de vidrio cristalizado se precipitaban cristales desde la superficie hacia el interior y una matriz de vidrio extendida desde la porción de superficie en la dirección del espesor, en el que el vidrio cristalizado esférico precipitó en la matriz de vidrio.

#### Ejemplo comparativo 1

Se produjo una placa a11 de vidrio cristalizables que tenía un espesor de 6 mm según el procedimiento indicado en el ejemplo 1 para producir la placa a1 de vidrio cristalizables que tenía un espesor de 7 mm, modificando al mismo

tiempo el espesor durante la salida del procedimiento de laminación. Además, las partículas b1 de vidrio cristalizables se prepararon de acuerdo con el procedimiento indicado en el ejemplo 1.

5 La placa a11 de vidrio cristalizable (80 mm x 80 mm) conformada en un cuadrado se colocó sobre el fondo del bastidor ignífugo (100 mm x 100 mm) recubierto con desmoldeantes, para formar un espacio entre la placa a11 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor ignífugo. Las partículas b1 de vidrio cristalizables apiladas para tener un espesor de 7-9 mm se colocaron de manera que se soportaran insertándose entre la placa a11 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor ignífugo. A continuación, la placa a11 de vidrio cristalizable y las partículas b1 de vidrio cristalizables se suavizaron y fusionaron juntas y luego precipitaron cristales elevando la temperatura a una velocidad de 180 °C/hora y reteniendo la temperatura a 1100 °C durante 1 hora.

10 Como se describió anteriormente, el artículo de vidrio cristalizado obtenido incluía la capa A de vidrio cristalizado formada a partir de la placa a11 de vidrio cristalizable y la capa B de vidrio cristalizado formada a partir de las partículas b1 de vidrio cristalizables colocadas alrededor de la circunferencia completa de las superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado en una forma de unión por fusión. En el artículo de vidrio cristalizado de 6 mm de espesor total (el grosor de la capa A de vidrio cristalizado), se incrustó un vidrio cristalizado blanco dentro del marco beige de 10 mm de ancho.

15 De acuerdo con los resultados del ensayo de difracción de rayos X, la  $\beta$ -wollastonita precipitó como cristal principal en la capa A de vidrio cristalizado, así como en la capa B de vidrio cristalizado. El artículo de vidrio cristalizado no expresó un patrón moteado en la superficie de la capa A de vidrio cristalizado. Cuando se corta el artículo de vidrio cristalizado y se examina su sección transversal, se puede encontrar que en la capa A de vidrio cristalizado se precipitaban cristales desde la superficie hacia el interior, pero no quedaba ninguna matriz de vidrio, en el que no precipitaron cristales esféricos cristalizados.

### Ejemplo comparativo 2

25 Se produjo una placa a12 de vidrio cristalizable que tenía un espesor de 19 mm de acuerdo con el procedimiento indicado en el ejemplo 3 para producir la placa a3 de vidrio cristalizable que tenía un espesor de 18 mm, modificando el espesor durante la salida del procedimiento de laminación. Además, las partículas b3 de vidrio cristalizables se prepararon de acuerdo con el procedimiento indicado en el ejemplo 3.

30 La placa a12 de vidrio cristalizable (160 mm x 160 mm) formada en un cuadrado se colocó en el fondo del bastidor ignífugo (200 mm x 200 mm) recubierto con desmoldeantes, de manera que se forma un espacio entre la placa a12 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor ignífugo. Las partículas b3 de vidrio cristalizables apiladas para tener un espesor de 20-22 mm se colocaron de manera que se mantuvieran insertándose entre la placa a12 de vidrio cristalizable y la pared lateral del bastidor ignífugo. A continuación, la placa a12 de vidrio cristalizable y las partículas b3 de vidrio cristalizables se suavizaron y fusionaron y luego precipitaron cristales elevando la temperatura a una velocidad de 120 °C/hora y reteniendo la temperatura a 1080 °C durante 1,5 horas.

35 Como se ha descrito anteriormente, el artículo de vidrio cristalizado obtenido incluye la capa A de vidrio cristalizado formada a partir de la placa a12 de vidrio cristalizable y la capa B de vidrio cristalizado formada a partir de las partículas b3 de vidrio cristalizables colocadas alrededor de toda la circunferencia de las superficies laterales de la capa A de vidrio cristalizado en una forma de unión por fusión. En el artículo de vidrio cristalizado de 19 mm de espesor total (el espesor de la capa A de vidrio cristalizado), se incrustó un vidrio cristalizado gris dentro del beige de tamaño de 20 mm de anchura.

40 De acuerdo con los resultados del ensayo de difracción de rayos X, la diopsida precipitó como cristal principal en la capa A de vidrio cristalizado, mientras que la  $\beta$ -wollastonita precipitó como cristal principal en la capa B de vidrio cristalizado. El artículo de vidrio cristalizado expresó un patrón moteado sobre la superficie de la capa A de vidrio cristalizado. Al cortar el artículo de vidrio cristalizado y examinar su sección transversal, se puede encontrar que en la capa A de vidrio cristalizado, había cristales que precipitaban desde la superficie hacia el interior y una matriz de vidrio extendida desde la porción de superficie en la dirección del espesor, en la que el vidrio cristalizado esférico precipita en la matriz de vidrio. Sin embargo, en la capa A de vidrio cristalizado, la parte ocupada por la matriz de vidrio era demasiado grande y había fisuras en la matriz de vidrio, de modo que la resistencia del artículo de vidrio era demasiado baja. Por lo tanto, el artículo de vidrio no era adecuado para uso práctico.

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo de vidrio que tiene vidrio esférico cristalizado en el mismo, que comprende:

- una capa A (11) de vidrio que contiene al menos un cristal principal seleccionado de cristales de  $\beta$ -wollastonita y diopsida, teniendo la capa A (11) de vidrio un espesor superior a 6 mm e inferior o igual a 18 mm; y

5 - una capa B (16) de vidrio proporcionada de una manera que está unida por fusión sobre al menos una parte de al menos una superficie seleccionada de una superficie horizontal y superficies laterales de la capa A (11) de vidrio,

10 - en el que la capa A (11) de vidrio incluye una porción (15) de superficie translúcida y una porción central en la dirección del espesor, la porción (15) de superficie translúcida incluye el al menos un cristal principal que precipita desde la superficie hacia el interior de la misma, la porción central incluye una matriz (13) de vidrio amorfo dentro de la cual se han precipitado uno o más vidrios (14) cristalizados esféricos y los patrones moteados se expresan por su aspecto de formas y colores de uno o más vidrios (14) cristalizados esféricos a través de la porción (15) de superficie translúcida.

15 2. El artículo de vidrio de la reivindicación 1, en el que la capa B (16) de vidrio es una capa de vidrio cristalizado.

3. El artículo de vidrio de la reivindicación 1 o 2, en el que la capa B (16) de vidrio es una capa de vidrio cristalizado producida por precipitación de cristales en una condición en la que una pluralidad de partículas de vidrio cristalizables se fusionan entre sí.

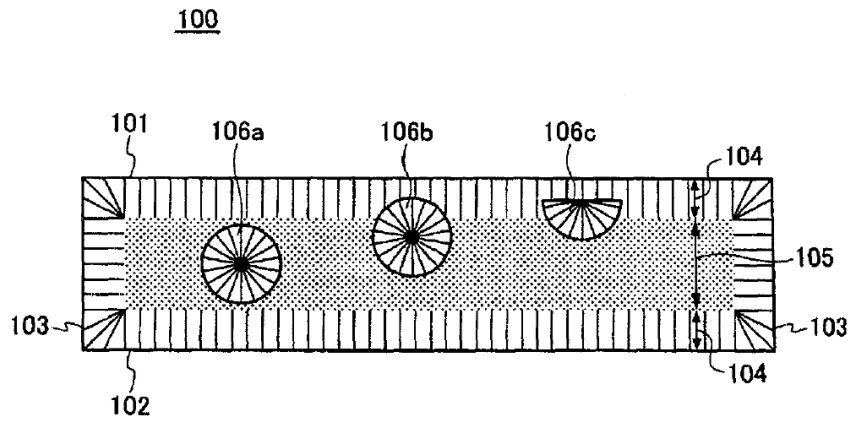


FIG. 1

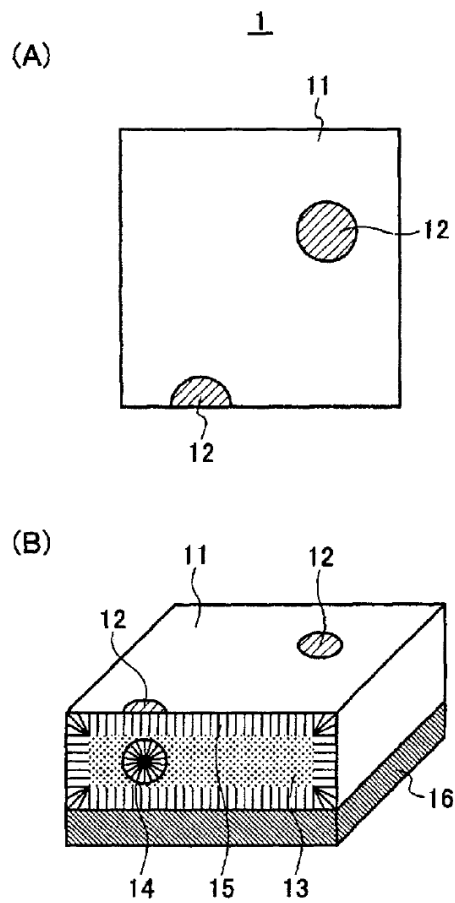


FIG. 2

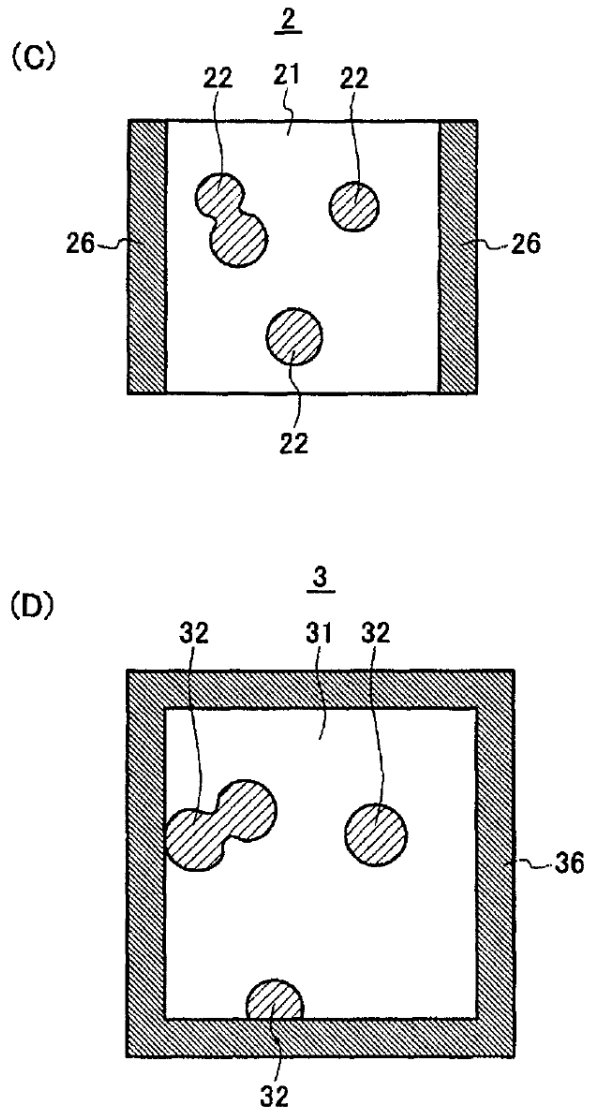


FIG. 3

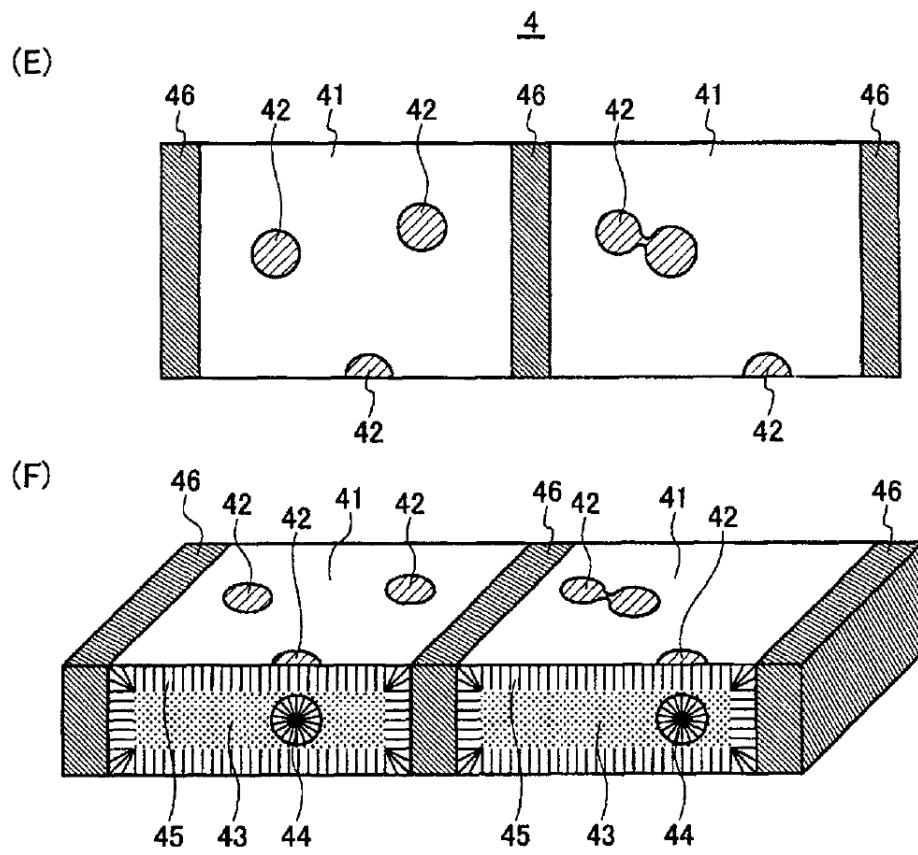


FIG. 4

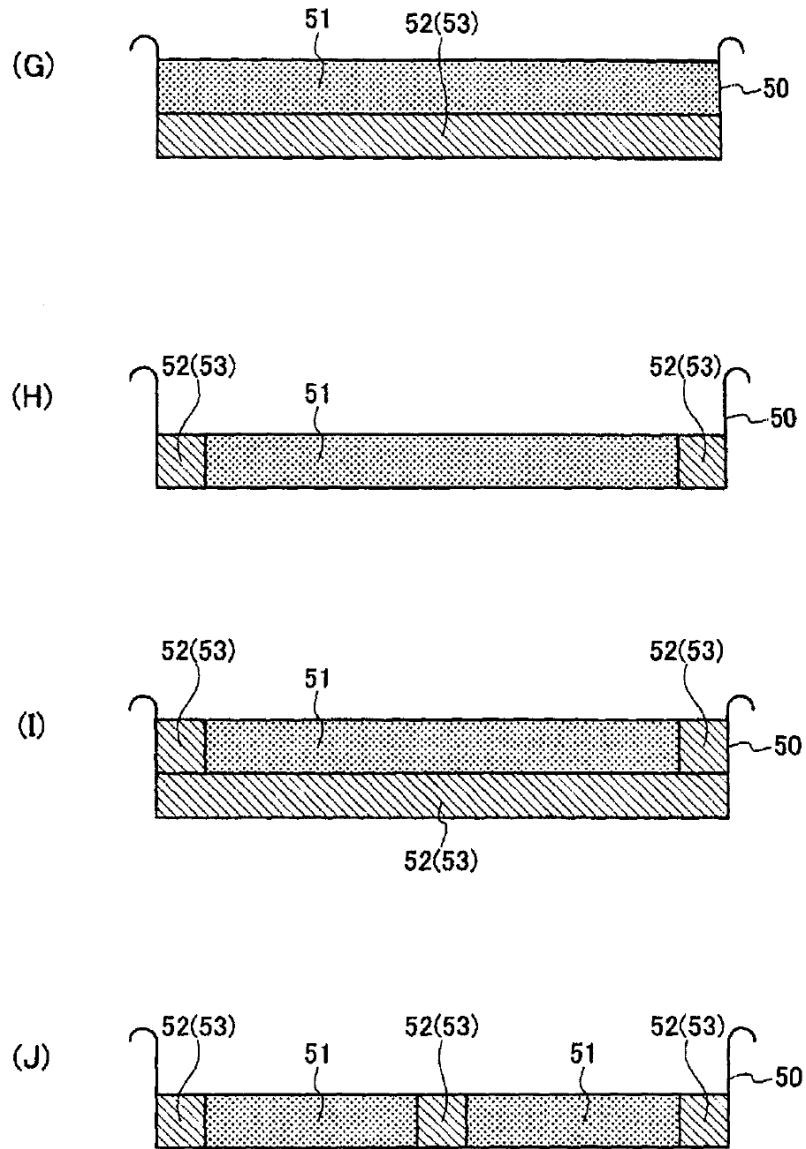


FIG. 5