

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ Décoration pour article vitrocéramique comprenant du talc.

②② Date de dépôt : 29.07.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *EUROKERA S.N.C. SNC — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 21.03.25 Bulletin 25/12.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : FAILLAT Caroline et AULAGNON
Nicolas.

⑦③ Titulaire(s) : EUROKERA S.N.C. SNC.

⑦④ Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.



Description

Titre de l'invention : Décoration pour article vitrocéramique comprenant du talc

- [0001] La présente invention se rapporte au domaine des vitrocéramiques. Plus précisément, elle concerne un article en vitrocéramique (ou article vitrocéramique), destiné en particulier à couvrir ou recevoir des éléments de chauffage et/ou destiné à servir de surface de meuble, optionnellement en combinaison avec des éléments de chauffage. Un tel article est par exemple une plaque de cuisson, une porte de four, un insert de cheminée, un pare-feu ou encore un îlot central pour cuisine ou salle à manger.
- [0002] Par article vitrocéramique, on entend désigner un article à base d'un substrat en matériau vitrocéramique, tel qu'une plaque vitrocéramique, ledit substrat pouvant le cas échéant être muni d'accessoires ou d'éléments supplémentaires, décoratifs ou fonctionnels. L'article peut désigner tout aussi bien le substrat seul que celui muni d'équipements supplémentaires. Ainsi, l'article peut désigner une plaque de cuisson munie d'un bandeau de commande et/ou d'éléments de chauffage.

Technique antérieure

- [0003] Il existe plusieurs produits en vitrocéramique d'usage courant, en particulier les plaques de cuisson en vitrocéramique, rencontrant un grand succès auprès des ménagistes, fabricants d'électroménager et utilisateurs. Ce succès s'explique notamment par l'aspect attractif de ces plaques et par leur facilité de nettoyage.
- [0004] Une vitrocéramique est à l'origine un verre, dit verre précurseur, verre-mère ou « green-glass », dont la composition chimique spécifique permet de provoquer par des traitements thermiques adaptés, dits de céramisation, une cristallisation contrôlée. Cette structure spécifique en partie cristallisée confère à la vitrocéramique des propriétés uniques.
- [0005] Il existe actuellement différents types de plaques en vitrocéramique, chaque variante étant le résultat d'études importantes et de nombreux essais, étant donné qu'il est très délicat de faire des modifications sur ces plaques et/ou sur leur procédé d'obtention sans risquer un effet défavorable sur les propriétés recherchées.
- [0006] En particulier, pour pouvoir être utilisée comme plaque de cuisson, une plaque vitrocéramique doit généralement présenter une transmission dans les longueurs d'onde du domaine du visible à la fois suffisamment basse pour masquer au moins une partie des éléments de chauffages sous-jacents au repos et suffisamment élevée pour que, selon le type de chauffage l'utilisateur puisse détecter visuellement les éléments de chauffage en état de marche dans un but de sécurité. Une plaque vitrocéramique doit présenter une transmission élevée dans les longueurs d'onde du domaine de l'infrarouge dans le

cas notamment des plaques à foyers radiants. Elle doit aussi présenter une résistance mécanique suffisante pour le domaine d'utilisation de telles plaques. En particulier, pour pouvoir être utilisée comme plaque de cuisson, une plaque vitrocéramique doit présenter une bonne résistance à la pression telle que définie selon la norme EN 60335-2-6 mais aussi aux chocs.

- [0007] Les plaques de cuisson vitrocéramiques les plus répandues sont de couleur sombre, en particulier de couleur noire, brune ou brun-orangé. Elles sont généralement décorées en face supérieure avec de l'émail afin de délimiter les zones de cuisson et les touches fonctionnelles ainsi que de protéger la vitrocéramique des agressions liées à son utilisation. L'utilisation d'un émail noir est particulièrement attractive car celui-ci offre un aspect peu contrasté avec une plaque vitrocéramique noire.
- [0008] Un émail est usuellement une couche minérale formée par cuisson d'une composition d'émail comprenant une fritte de verre et des pigments.
- [0009] Ainsi, les émaux ont des propriétés de résistances thermique, à l'abrasion, aux arrachements et aux agressions chimiques bien plus élevée que les éléments décoratifs usuels tels que la peinture, qui permettent leur utilisation sur des articles vitrocéramiques, notamment des plaques de cuisson.
- [0010] Cependant, la pigmentation des émaux à base de pigments noirs disponibles sur le marché tels que la spinelle CoCrFeNi ou CuCr conduit à des teintes à tendance brune. Par ailleurs, pour des décors tramés, ces émaux sont susceptibles d'être marqués par des traces après un nettoyage de la plaque à l'aide d'un chiffon sec. Ces inconvénients sont particulièrement observés pour des émaux formulés à partir d'une fritte de verre DEC146 telle que décrite dans la demande FR 2 701 473 A1.
- [0011] En outre, l'accumulation de dépôts alimentaires sur une vitrocéramique émaillée peut conduire à des arrachements d'émail sous l'effet de la température, notamment pour des émaux formulés à partir de fritte de verre DEC146 et plus particulièrement pour des émaux constitués de fritte de verre IB2 telle que décrite dans la demande FR 3 012 130 A1.
- [0012] Le document FR 2 457 312 A1 décrit des compositions de revêtement autonettoyant, notamment pour les parois internes d'un four, comprenant un catalyseur d'oxydation, un inhibiteur de polymérisation des huiles et graisses ainsi qu'un liant dans lesquelles l'action du catalyseur d'oxydation permet l'autonettoyage par oxydation volatile des huiles et graisses sur les parois d'un four. Selon ce document, l'inhibiteur de polymérisation des huiles et graisses permet d'abaisser la température à laquelle se produit l'autonettoyage. Parmi ces inhibiteurs est cité le talc. Ce document ne prend donc en compte aucune des spécificités liées à l'utilisation de talc dans un émail pour plaque vitrocéramique telles que les propriétés mécaniques requises ou les considérations esthétiques, notamment en termes de couleur.

[0013] Le document FR 2 858 974 A1 s'intéresse au problème de la couleur brune des émaux à base de pigments noirs. Selon ce document, cette coloration est due à l'oxyde de zinc présent dans le fondant, réagissant chimiquement pendant la cuisson avec la surface des pigments noirs disponibles commercialement. Afin de résoudre ce problème, ce document propose l'utilisation d'un émail à base d'une fritte incolore et d'un pigment noir enrobé de verre dans une proportion pondérale de 0 % à 10 %. Cette solution présente cependant le désavantage de nécessiter une mise en œuvre particulière, complexifiant le procédé de fabrication de l'émail et entraînant des coûts supplémentaires.

[0014] Il subsiste donc un besoin de compositions d'émaux pour article vitrocéramique facilement accessibles présentant une coloration noire et des propriétés mécaniques satisfaisantes, notamment en ce que les émaux obtenus ne marquent pas lors de leur utilisation, par exemple au contact d'ongles ou de chiffon sec, et permettent un nettoyage des dépôts alimentaires entraînant un arrachement réduit.

Exposé de l'invention

[0015] La présente invention a pour but de répondre à ces besoins en proposant de telles compositions d'émaux. Comme il ressort du présent texte, les inventeurs ont mis en évidence que l'incorporation de talc dans des compositions d'émaux permettait d'obtenir des émaux de coloration noire ne marquant pas lors de leur utilisation et présentant une meilleure résistance à l'arrachement.

[0016] L'invention est tout à fait surprenante du point de vue de la tribologie car le talc présente une dureté très faible, contrairement, par exemple aux pigments usuellement utilisés dans les émaux.

[0017] En outre, le talc présente l'avantage d'être une matière première abondante et peu onéreuse.

[0018] Cette solution est facilement transposable aux formulations existantes d'émaux puisqu'elle ne nécessite pas de changement significatif dans le procédé de fabrication de ceux-ci et n'entraîne pas d'augmentation significative de leur coût.

[0019] Ainsi, selon un premier aspect, l'invention concerne une composition d'émail pour article vitrocéramique comprenant du verre et du talc.

[0020] Une composition d'émail peut aussi bien désigner un émail avant cuisson qu'après cuisson. Ainsi, par « verre », on entend désigner dans une composition d'émail selon l'invention, avant cuisson, une fritte de verre et après cuisson, une matrice de verre obtenue par fusion de la fritte de verre. Les émaux selon l'invention sont typiquement obtenus par cuisson au-dessus de 850 °C et de préférence au-dessus de 900 °C.

Brève description des dessins

[0021] D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la des-

cription faite ci-dessous, en référence aux dessins annexés qui en illustrent des exemples de réalisation, dépourvus de tout caractère limitatif. Sur les figures :

- [0022] [Fig.1] est un diagramme colorimétrique présentant les données relatives aux exemples 1 à 4 selon l'invention et aux comparatifs 1 et 2, ce diagramme comprend deux parties : une première partie en 2 dimensions selon les coordonnées colorimétriques a^* et b^* , schématiquement divisée en 4 domaines de coloration (jaune, rouge, bleu et vert) et une seconde partie selon 1 dimension, représentée par la coordonnée L^* des échantillons, représentative de la luminosité de la teinte de l'échantillon, c'est-à-dire que plus L^* est proche de 0 plus l'échantillon a un aspect sombre.
- [0023] [Fig.2] présente des photographies d'échantillons de plaques vitrocéramiques recouvertes d'émail, illustrant des notes de 0, 2 et 4 pour le test dit « trace d'ongle » exposé dans les exemples de la demande.
- [0024] [Fig.3] présente les résultats obtenus pour les exemples 1 à 4 selon l'invention pour ce même test.
- [0025] [Fig.4] présente des photographies du comparatif 3 et de l'exemple 5 selon l'invention à l'issue du test d'arrachement exposé dans les exemples de la demande.
- [0026] **Description de modes de réalisation de l'invention**
- [0027] Dans un mode de réalisation particulier, la composition d'émail selon l'invention comprend une fritte de verre et du talc. Selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention peut en outre comprendre un medium organique.
- [0028] Ledit medium organique permet la mise à viscosité désirée pour l'application sur le substrat et permet la liaison avec le substrat. Ce medium, choisi afin d'assurer une bonne mise en suspension des particules (de fritte et de talc) et devant se consumer au plus tard lors de la cuisson de l'émail, peut être tout medium ou liant organique habituellement utilisé dans les compositions d'émail traditionnelles et peut notamment comprendre des solvants, des diluants, des huiles telles que des huiles de pin et autres huiles végétales, des résines telles que des résines acryliques, des fractions de pétrole, des matières filmogènes telles que des matières cellulosiques, etc.
- [0029] En particulier, un medium organique convenant à la présente invention peut comprendre au moins un composé choisi parmi les glycols et les huiles de pin. De préférence, ledit medium organique comprend au moins un glycol tel que le 2-(2-butoxyéthoxy)éthanol ou le 2-butoxyéthanol.
- [0030] La proportion de medium dans la composition prête à être déposée peut être comprise entre 40 % et 60 % en poids de ladite composition, de préférence entre 45 % et 55 % en poids. La composition d'émail avant dépôt sur un substrat vitrocéramique se présente donc généralement sous forme d'un mélange liquide-solide stable, de consistance pâteuse, de viscosité adaptée au procédé de dépôt, en particulier adaptée à

un dépôt par sérigraphie.

[0031] Dans un autre mode de réalisation, la composition d'émail selon l'invention comprend une matrice vitreuse et du talc.

[0032] Une composition selon l'invention peut comprendre du talc dans une teneur allant de 5 % à 40 % en poids, en particulier de 7 % à 35 % en poids et de préférence de 10 % à 30 % en poids par rapport au poids total de l'émail.

[0033] Une composition selon l'invention peut comprendre moins de 1 % en poids de pigments, par exemple moins de 0,5 % en poids, en particulier moins de 0,1 % en poids de pigment par rapport au poids total de l'émail et de préférence l'émail est dénué de pigment.

[0034] Ainsi, la présente invention peut permettre de simplifier la composition d'un émail puisqu'un émail noir peut être obtenu par mélange simple d'une fritte de verre et de talc, sans ajout de pigment. Or, une formulation usuelle d'un émail noir peut nécessiter l'utilisation de pigments additionnels en plus de pigments noirs afin de compenser certaines nuances de teinte.

[0035] Une composition d'émail selon l'invention peut être obtenue à partir d'un mélange de fritte de verre et de talc présentant un D90 inférieur à 20 µm, en particulier inférieur à 15 µm et de préférence inférieur à 10 µm.

[0036] C'est-à-dire que, dans ce cas, 90 % des particules constituant le mélange de la fritte de verre et du talc présentent un diamètre inférieur à 20 µm, en particulier inférieur à 15 µm et de préférence inférieur à 10 µm.

[0037] Comme démontré dans les exemples ci-dessous, les inventeurs ont observé qu'une diminution du diamètre des particules, c'est-à-dire de la granulométrie, constituant ledit mélange renforce les effets de l'invention. Ainsi, une composition d'émail comprenant une fritte de verre et du talc avec une granulométrie fine telle que décrite au paragraphe précédent, permet l'obtention d'une coloration d'émail encore plus sombre et d'un émail encore moins susceptible d'être marqué qu'une composition d'émail équivalente présentant une granulométrie plus élevée.

[0038] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition selon l'invention comprend du verre de composition suivante

SiO₂ : 35-50 %

B₂O₃ : 23-30 %

Al₂O₃ : 10-22 %

Li₂O : 1-3 %

Na₂O : 0-3 %

K₂O : 2-5 %

Li₂O + Na₂O + K₂O : < 8 %

CaO : 1-5 %

$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} : < 7 \%$

$\text{TiO}_2 : 0-2 \%$

$\text{ZrO}_2 : 0-5 \%$

les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux par rapport au poids total de verre.

[0039] Une telle composition de verre correspond à une fritte de verre dite « DEC146 » et est décrite dans la demande FR 2 701 473 A1. Pour une composition d'émail selon l'invention contenant un verre de composition telle que décrite ci-dessus, parmi les effets de l'invention décrits ci-avant, l'ajout de talc permet de particulièrement améliorer la résistance aux marques de l'émail.

[0040] Selon ce mode de réalisation, le verre peut présenter un coefficient de dilatation thermique inférieur ou égal à $60.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en particulier inférieur ou égal à $56.10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

[0041] Toujours selon ce mode de réalisation, le verre peut présenter une température de ramollissement T_L supérieure à 650°C , en particulier supérieure à 680°C .

[0042] Encore selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre du talc dans une teneur allant de 15% à 40% en poids, en particulier de 17% à 35% en poids et de préférence de 20% à 30% en poids par rapport au poids total de l'émail.

[0043] Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la composition d'émail comprend du verre de composition suivante, les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux par rapport au poids total de verre :

SiO_2 $45-60 \%$, de préférence $50-58 \%$,

Al_2O_3 $12-22 \%$, de préférence $15-19 \%$,

B_2O_3 $12-22 \%$, de préférence $15-19 \%$,

Li_2O $0-5 \%$, de préférence $> 0-5 \%$,

Na_2O $0-2 \%$,

$\text{K}_2\text{O} > 2 \%$,

CaO $0-4 \%$, de préférence $0-2 \%$,

MgO $0-4 \%$, de préférence $> 0-4 \%$,

ZnO $0-4 \%$, de préférence $> 0-4 \%$,

BaO $0-4 \%$, de préférence $> 0-4 \%$,

ZrO_2 $0-4 \%$, en particulier $0-2 \%$ et de préférence $> 0-2 \%$

TiO_2 $0-1 \%$, de préférence $0-0,5 \%$

la somme des proportions des oxydes

$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO}$

étant en outre inférieure ou égale à 10% et de préférence comprise de 2 à 8% .

[0044] Une telle composition de verre correspond à une fritte de verre dite « IB2 » et est

décrite dans la demande FR 3 012 130 A1. Pour une composition d'email selon l'invention contenant un verre de composition telle que décrite ci-dessus, parmi les effets de l'invention décrits ci-avant, l'ajout de talc permet de particulièrement améliorer la résistance à l'arrachement de l'email.

- [0045] Selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre du talc dans une teneur allant de 5 % à 30 % en poids, en particulier de 7 % à 20 % en poids et de préférence l'email comprend du talc dans une teneur comprise de 10 % à 20 % en poids par rapport au poids total de l'email.
- [0046] Selon un deuxième aspect, l'invention concerne un procédé d'obtention d'une composition d'email selon l'invention comprenant le mélange d'une fritte de verre et de talc, et éventuellement l'attrition du mélange obtenu pendant une durée allant de 5 minutes à 1 heure, en particulier de 15 minutes à 45 minutes et de préférence de 20 minutes à 40 minutes.
- [0047] Par « attrition », on entend désigner un broyage à l'aide d'un broyeur ou microbroyeur par attrition, notamment en milieu alcoolique. Un tel microbroyeur peut par exemple être celui commercialisé sous la référence « Attriteur PE075 » par la société Netzsch.
- [0048] L'attrition permet, à partir d'un mélange de particules de fritte de verre et de talc de granulométrie connue, de réduire celle-ci, notamment en vue d'obtenir un D90 inférieur à 20 μm , en particulier inférieur à 15 μm et de préférence inférieur à 10 μm .
- [0049] Selon un troisième aspect, l'invention concerne un article vitrocéramique comprenant au moins un substrat, tel qu'une plaque en vitrocéramique, ledit substrat étant revêtu au moins en partie d'une composition d'email selon l'invention.
- [0050] Le substrat est généralement une plaque, notamment destinée :
- à être utilisée avec, en particulier à couvrir ou recevoir, au moins une source lumineuse et/ou un élément de chauffage, ou
 - destinée à servir de surface de meuble ou d'insert de cheminée.
- [0051] Ledit substrat présente généralement une forme choisie parmi les suivantes : rectangulaire, en particulier carrée, circulaire et ovale. Il présente généralement :
- une face tournée vers l'utilisateur en position d'utilisation dite face visible ou externe qui peut correspondre à la face supérieure en position d'utilisation,
 - une seconde face, opposée à la face externe, dite face interne, généralement cachée en position d'utilisation, par exemple dans un châssis ou caisson de meuble qui peut correspondre à la face inférieure en position d'utilisation, et
 - une tranche, appelée chant ou épaisseur.
- [0052] La face supérieure ou externe est généralement plane mais peut aussi présenter localement au moins une zone en relief et/ou au moins une zone en creux et/ou au moins une ouverture et/ou des bords biseautés. Ces variations de formes peuvent constituer

des variations continues de la plaque.

- [0053] La face inférieure ou interne peut également être plane et lisse ou munie de picots.
- [0054] L'épaisseur du substrat vitrocéramique est généralement d'au moins 2 mm, notamment d'au moins 2,5 mm, et est avantageusement inférieure à 15 mm, en particulier est comprise de 3 à 15 mm, notamment comprise de 3 à 8 mm ou comprise de 3 à 6 mm.
- [0055] Le substrat peut être à base de toute vitrocéramique et présente avantageusement un coefficient de dilatation thermique ou « Coefficient of Thermal Expansion » (CTE), nul ou quasi-nul, en particulier inférieur en valeur absolue à $30.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 20 °C et 700 °C, notamment inférieur à $15.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, voire inférieur à 5.10^{-7} K^{-1} entre 20 °C et 700 °C.
- [0056] En particulier, on utilise un substrat d'aspect noir ou brun, permettant en combinaison avec des sources lumineuses placées sous celui-ci, d'afficher des zones lumineuses ou des décors, tout en masquant les éventuels éléments sous-jacents. Il peut notamment être à base d'une vitrocéramique noire comprenant des cristaux de structure β -quartz au sein d'une phase vitreuse résiduelle, la valeur absolue de son coefficient de dilatation thermique étant avantageusement inférieure ou égale à $15.10^{-7} \text{ K}^{-1}$, voire à 5.10^{-7} K^{-1} , telle que la vitrocéramique des plaques commercialisées sous le nom Kerablack+ par la société Eurokera.
- [0057] Il peut s'agir notamment d'une vitrocéramique affinée à l'arsenic, de composition telle que décrite dans les demandes de brevet EP0437228, US5070045 ou FR2657079, ou d'une vitrocéramique affinée à l'étain, présentant un taux d'oxydes d'arsenic préférentiellement inférieur à 0,1 %, par exemple de composition telle que décrite dans la demande de brevet WO 2012/156444, ou encore affinée au(x) sulfure(s) comme décrit dans la demande de brevet WO 2008/053110.
- [0058] Le substrat peut être le cas échéant revêtu d'autres revêtements ou couches à effet fonctionnel et/ou décoratif, déposés en particulier dans d'autres zones que les zones revêtues de l'émail selon l'invention, tels que des motifs habituels à base d'autres émaux ou une couche de peinture opacifiante sur une autre partie du substrat, ou au moins une couche fonctionnelle de type couche anti-rayure, couche anti-débordement, couche opacifiante, etc.
- [0059] L'article selon l'invention peut en outre comprendre, associés ou combinés au substrat, au moins une source lumineuse et/ou au moins un élément de chauffage choisi parmi les éléments radiants ou halogènes, les brûleurs à gaz atmosphérique et les moyens de chauffage par induction.
- [0060] La source lumineuse peut être intégrée dans ou couplée à au moins une structure de type afficheur(s), à un bandeau de commande électronique à touches sensibles et affichage digital, etc, et est avantageusement formée d'afficheurs constitués de diodes

électroluminescentes, plus ou moins espacées, éventuellement associées à au moins un guide optique.

- [0061] L'article selon l'invention peut en outre être associé à au moins un élément fonctionnel supplémentaire tel qu'un cadre, un connecteur, un câble ou des éléments de commande.
- [0062] L'article selon l'invention présente notamment une bonne tenue thermique compatible avec l'utilisation de divers types de chauffages, et ne pose pas de problème d'entretien ou de rayures, notamment d'abrasion comme indiqué précédemment, en particulier par rapport à un article vitrocéramique comprenant un émail usuel.
- [0063] Selon un quatrième aspect, l'invention concerne un procédé d'obtention d'un article vitrocéramique selon l'invention, comprenant :
- a. la fourniture d'un substrat vitrocéramique,
 - b. l'impression, en particulier par sérigraphie, sur ledit substrat d'une composition d'émail selon l'invention, et
 - c. la céramisation de l'ensemble du substrat et de l'émail,
- en particulier l'étape de céramisation comprend le chauffage de l'ensemble du substrat et de l'émail à une température comprise de 650 °C à 830 °C, de préférence pendant 5 à 90 minutes puis à une température comprise de 850 °C à 1100 °C, de préférence pendant 5 à 30 minutes.
- [0064] La fabrication des plaques vitrocéramiques s'opère généralement comme suit : dans un four de fusion, on fond le verre de composition choisie pour former la vitrocéramique, puis on lamine le verre fondu en un ruban ou feuille standard en faisant passer le verre fondu entre des rouleaux de laminage et on découpe le ruban de verre aux dimensions souhaitées. Les plaques ainsi découpées sont décorées avec un décor à base d'émail déposé par sérigraphie ou jet d'émail, puis céramisées de manière connue en soi. La céramisation consiste à cuire les plaques suivant le profil thermique choisi pour transformer le verre en un matériau polycristallin appelé vitrocéramique, dont le coefficient de dilatation est nul ou quasi-nul et résistant à un choc thermique pouvant aller jusqu'à 700 °C. La céramisation comprend généralement une étape d'élévation progressive de la température, par exemple jusqu'à une température dite de « palier de nucléation » et par exemple comprise de 650 °C à 830 °C, cette étape pouvant durer de 5 à 90 minutes. La température est ensuite de nouveau élevée pour permettre la croissance des cristaux, jusqu'à une température dite de « palier de croissance cristalline » comprise par exemple de 850 °C à 1100 °C, de préférence de 900 °C à 1000 °C, pour les vitrocéramiques opalescentes et opaques, maintenue par exemple pendant 5 à 30 minutes. Enfin, la plaque subit un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante.
- [0065] Le cas échéant, le procédé comprend également une opération de découpe, par

exemple par jet d'eau ou traçage mécanique à la molette, suivie d'une opération de façonnage, par exemple par meulage ou biseautage. De préférence, ladite opération de découpe est réalisée avant la céramisation.

[0066] L'émail est déposé sur le substrat vitrocéramique avant la céramisation. Ce dépôt s'opère par impression, par exemple par impression digitale ou par sérigraphie.

[0067] Un procédé de sérigraphie comprend le dépôt, notamment à l'aide d'une racle, d'un liquide pâteux sur un substrat au travers de mailles d'un écran de sérigraphie. Les mailles de l'écran sont obturées dans la partie correspondant aux zones du substrat qui doivent rester nues, de sorte que la pâte ne peut passer au travers de l'écran que dans les zones à imprimer, selon un motif prédéfini. L'obturation sélective des mailles est donc faite selon le négatif du motif à imprimer.

[0068] Cette obturation sélective est généralement réalisée par application sur l'écran d'une résine photoréticulable puis par insolation, au moyen d'un rayonnement ultraviolet, des parties de l'écran à obturer.

[0069] L'insolation sélective est par exemple réalisée grâce LED émettant un rayonnement ultraviolet, contrôlée par ordinateur de manière à obturer les mailles de l'écran selon un fichier image sélectionné.

[0070] La maille de l'écran est choisie selon la viscosité et la tension de surface de la pâte ainsi que selon l'épaisseur désirée pour la couche résultante du dépôt par sérigraphie.

[0071] Les exemples suivant sont représentatifs de l'invention décrite ci-dessus sans toutefois que celle-ci s'y limite.

Exemples

[0072] Les exemples qui suivent illustrent les résultats obtenus avec les articles vitrocéramiques et émaux selon la présente invention (exemples 1 à 8) en comparaison avec des exemples de références portant sur des articles vitrocéramiques et émaux antérieurs différents (comparatifs 1 à 4). Les compositions des émaux compris dans ceux-ci sont détaillées dans les tableaux 1 et 2 suivants où les teneurs de chacun des composés sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de l'émail. Les émaux ont été testés pour deux types de frites différentes : la DEC146 telle que décrite dans la demande FR 2 701 473 A1 et l'IB2 telle que décrite dans la demande FR 3 012 130 A1, pour l'IB2 deux granulométries différentes de fritte de verre ont été testées.

[Tableaux1]

		Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Fritte de verre	DEC146	70	80	-	-
	IB2	-	-	100	100
Pigment noir		16	18	-	-
Pigment bleu		14	2	-	-
Attrition (min)		35	35	-	-
D90 (µm)		4,5	5	3,4	10,9
L*		6,54	7,11	0,58	0,56
a*		0,76	1,41	0,03	-0,01
b*		-1,32	0,17	-0,49	-0,50

[Tableaux2]

		Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Fritte de verre	DEC146 (D90≤9,5 µm)	70	70	80	80	-	-	-	-
	IB2 (D90=3,4 µm)	-	-	-	-	90	-	-	-
	IB2 (D90=10,9 µm)	-	-	-	-	-	90	70	80
Talc (DC8345 de la société Normag GmbH) (D90=30 µm)		30	30	20	20	10	10	30	20
Attrition (min)		-	35	-	35	120	120	120	120
D90 (µm)		-	9,6	-	8,4	4,7	4,9	6,3	6,3
L*		7,20	6,18	7,68	3,44	0,8	0,87	8,20	2,67
a*		-0,20	-0,04	-0,33	-0,10	-0,01	-0,03	0,11	-0,01
b*		-3,53	-4,04	-3,60	-3,57	-0,6	-0,77	-2,12	-1,05

[0073] Les tableaux 1 et 2 présentent également plusieurs paramètres propres aux émaux obtenus et détaillés ci-après.

[0074] Pour chacun des exemples, un mélange est réalisé entre la fritte de verre et les pigments ou le talc. Eventuellement, ce mélange subit ensuite un broyage effectué à l'aide d'un microbroyeur par attrition (« Attriteur PE075 » de la société Netzsch) en

milieu alcoolique, contenant des billes en oxyde de zirconium de diamètre de 1 mm (référence « Zetabeads Plus » de la société Netzsch).

- [0075] La granulométrie du mélange obtenu, attrité ou non, est ensuite mesurée à l'aide d'un granulomètre laser de référence « Mastersizer 3000 » de la société Malvern.
- [0076] Le mélange est ensuite sérigraphié sur un verre mère Kerablack+ de la société Eurokera S.N.C. puis cuit selon un cycle de céramisation à 930 °C.
- [0077] Les paramètres colorimétriques L^* , a^* et b^* , définis dans le système colorimétrique CIE, sont évalués de manière connue à l'aide notamment d'un colorimètre Byk-Gardner Color Guide 45/0 par colorimétrie en réflexion.
- [0078] L'ensemble des données colorimétriques des exemples 1 à 4 selon l'invention et des comparatifs 1 et 2, contenant tous une fritte de verre DEC146, est également présenté dans le diagramme colorimétrique de la [Fig.1].
- [0079] On observe que les comparatifs 1 et 2, contenant des pigments noir et bleu présentent tous deux une colorimétrie à tendance brune, c'est-à-dire avec une coordonnée a^* supérieure à 0,7, particulièrement marquée pour le comparatif 2.
- [0080] Les exemples selon l'invention 1 à 4, contenant la même fritte de verre que les comparatifs 1 et 2 mais dénués de pigments, présentent des coordonnées a^* variant peu selon la quantité de talc et leurs granulométries, situées entre 0 et -0,3, résultant en une teinte moins brune que les émaux des comparatifs 1 et 2.
- [0081] De la même manière, la coordonnée b^* des exemples 1 à 4 selon l'invention est stable, entre -3,53 pour l'exemple 1 et -4,04 pour l'exemple 2, pour lequel l'attrition semble entraîner une légère variation de la colorimétrie vers des teinte plus bleutées.
- [0082] Enfin, on peut observer que l'attrition influence la luminosité des émaux. En effet, par comparaison entre les exemples 1 et 2 ou 3 et 4, on constate une diminution de la coordonnée L^* dans les cas où une attrition a été réalisée. Cet effet est d'autant plus marqué pour l'exemple 4 qui présente un ratio fritte/talc de 80/20.
- [0083] Les compositions d'émail selon l'invention permettent donc l'obtention d'une teinte sombre satisfaisante, en particulier lorsqu'elles présentent un D90 inférieur ou égal à 10 μm et/ou une teneur en talc de 20 % en poids par rapport au poids total de l'émail.
- [0084] Concernant les compositions d'émail contenant de la fritte de verre IB2, les comparatifs 3 et 4 constitués de 100 % de fritte de verre IB2 présentent une teinte noire neutre. Les exemples selon l'invention 5 et 6 à 8 ont pour avantage d'avoir chacun une colorimétrie très proche de celles des compositions dénuées de talc auxquelles ils se rapportent, c'est-à-dire respectivement les comparatifs 3 et 4.
- [0085] Les tableaux 3 et 4 ci-dessous présentent les essais réalisés pour chacune des compositions présentées ci-avant.

[Tableaux3]

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4
Rt (μm)	$4,0 \pm 0,4$	$2,7 \pm 0,5$	$1,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,4$
Ra (μm)	$0,31 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,03$
Brillance 60°	37,3	44,0	88,0	69
Test trace d'ongle	2	2	0	0
Arrachement	2,5	-	4	3

[Tableaux4]

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Rt (μm)	$5,6 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,4$
Ra (μm)	$0,74 \pm 0,04$	$0,24 \pm 0,03$	$1,80 \pm 0,05$	$0,16 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$
Brillance 60°	33,4	60,1	51,0	83,0	88,0	81,0	32,0	78,0
Test trace d'ongle	1	0	1	0	0	0	1	0
Arrachement	-	2	-	1	1	-	1	2

[0086] Les mesures de rugosité totale Rt et moyenne Ra sont obtenues à l'aide d'un rugosimètre Mitutoyo Sj-400 selon la norme ISO 97 sur une longueur d'évaluation de 4 mm en 5 points sur des aplats de 5 cm de côté sérigraphiés sur un substrat de 9 x 9 cm.

[0087] Les mesures de brillance à 60° sont réalisées à l'aide d'un colorimètre Byk-Gardner Spectro-Guide 45/0 Gloss selon la norme ISO 2813. Les résultats de ces mesures sont exprimés en unité de brillance, notée « Gloss Unit » ou GU. Plus la valeur de brillance est élevée, plus l'échantillon observé est brillant. Au contraire, une valeur plus faible est représentative du caractère mat d'un échantillon.

[0088] On observe de manière générale que la diminution de la granulométrie dans les émaux à base de talc a pour conséquence d'augmenter la brillance de l'émail et de diminuer sa rugosité.

[0089] Les échantillons ont également subi un test dit « trace d'ongle », effectué sur un aplat

d'émail, recouvrant pleinement un substrat vitrocéramique. Ce test consiste à effectuer un déplacement sur une distance de 5 cm avec l'ongle de l'index. Une note de 0 à 4 est ensuite attribuée à l'échantillon selon la trace laissée sur l'aplat d'émail. Une note de 0 qualifie un émail sur lequel aucune trace n'est observée tandis qu'une note de 4 correspond à un émail faisant apparaître une trace très marquée. La [Fig.2] présente des photographies d'échantillons représentatifs des notes 0, 2 et 4. Une note de 0 ou 1 répond aux attentes des consommateurs en matière de sensibilité des émaux aux traces, par exemple de chiffon. La [Fig.3] présente les résultats obtenus pour les exemples 1 à 4 selon l'invention.

- [0090] On observe donc que tandis que les émaux comparatifs 1 et 2 ont une note de 2 jugée non-satisfaisante, les émaux à base de talc, comprenant une même fritte de verre, des exemples selon l'invention 1 à 4 présentent une note plus faible de 1 ou même 0 pour les émaux dont le mélange de fritte et de talc a subi une attrition (exemples 2 et 4). La présence de talc dans ces émaux permet donc d'obtenir pour ceux-ci une meilleure performance quant à la sensibilité aux traces.
- [0091] Concernant les émaux contenant une fritte de verre IB2, ceux des exemples comparatifs 3 et 4 présentent déjà une note satisfaisante. Il est donc à noter que l'ajout de talc permet de conserver une sensibilité aux traces satisfaisante.
- [0092] Les résultats présentés ci-dessus démontrent également que la teneur en talc a peu d'incidence sur la sensibilité de l'émail aux traces puisque des résultats équivalents sont obtenus pour les exemples 1 et 3 (respectivement 20 % et 30 % en poids de talc), 2 et 4 (respectivement 20 % et 30 % en poids de talc) et 6 et 8 (respectivement 10 % et 20 % en poids de talc) selon l'invention.
- [0093] En outre, comme observé par comparaison des exemples 1 et 2 ou 3 et 4 selon l'invention, la diminution de la granulométrie résultant de l'attrition permet d'obtenir de meilleures performances quant à la sensibilité aux traces d'un émail contenant du talc.
- [0094] Le test d'arrachement simule le nettoyage de l'accumulation d'aliments brûlés sur une plaque de cuisson vitrocéramique décorée par un émail. Il est effectué sur une zone chauffée par inducteur et consiste à déposer, sur l'émail au niveau de la zone de chauffe, une mixture constituée de différents aliments (bœuf haché, fromage, sucre, œufs, lait, farine, sauce tomate, fécule de maïs, sel, poivre) et de la laisser brûler pendant 10 min à une puissance correspondant à un point chaud de 420 °C. Ledit point chaud est la moyenne des mesures réalisées à l'aide d'un thermocouple en face inférieure d'une casserole et d'une caméra thermique en face supérieure placée après avoir retiré la casserole de l'article vitrocéramique. Cette étape est répétée 5 fois. A l'issue des 1^{er} et 5^{ème} cycles, la place vitrocéramique est nettoyée à l'aide d'un grattoir puis d'un tampon non abrasif et d'un produit nettoyant pour vitrocéramique. L'étendue

de l'arrachement de l'émail est ensuite observée et une note est attribuée à l'échantillon de 0 (pas d'arrachement) à 5 (arrachements sur la totalité de la surface testée).

[0095] La [Fig.4] présente à titre indicatifs les résultats des tests d'arrachement pour le comparatif 3 et l'exemple 5 selon l'invention.

[0096] Par comparaison :

- des exemples 2 et 4 selon l'invention avec le comparatif 1,
- de l'exemple 5 selon l'invention avec le comparatif 3,
- des exemples 7 et 8 selon l'invention avec le comparatif 4,

on observe que l'ajout de talc à une fritte de verre dans un émail permet d'obtenir une meilleure résistance à l'arrachement

[0097] En particulier, la résistance à l'arrachement des émaux contenant une fritte de verre IB2, représentés par les comparatifs 3 et 4 est significativement améliorée par l'ajout de talc, comme observé dans les exemples 5, 7 et 8.

Revendications

- [Revendication 1] Composition d'émail pour article vitrocéramique comprenant du verre et du talc.
- [Revendication 2] Composition d'émail selon la revendication précédente, dans laquelle le talc est présent dans une teneur allant de 5 % à 40 % en poids, en particulier de 7 % à 35 % en poids et de préférence de 10 % à 30 % en poids par rapport au poids total de l'émail.
- [Revendication 3] Composition d'émail selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant moins de 1 % en poids de pigments, par exemple moins de 0,5 % en poids, en particulier moins de 0,1 % en poids de pigment par rapport au poids total de l'émail et de préférence l'émail est dénué de pigment.
- [Revendication 4] Composition d'émail selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'émail est obtenu à partir d'un mélange de fritte de verre et de talc présentant un D90 inférieur à 20 μm , en particulier inférieur à 15 μm et de préférence inférieur à 10 μm .
- [Revendication 5] Composition d'émail selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le verre est de composition suivante
 SiO_2 : 35-50 %
 B_2O_3 : 23-30 %
 Al_2O_3 : 10-22 %
 Li_2O : 1-3 %
 Na_2O : 0-3 %
 K_2O : 2-5 %
 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: < 8 %
 CaO : 1-5 %
 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO}$: < 7 %
 TiO_2 : 0-2 %
 ZrO_2 : 0-5 %
les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux par rapport au poids total de verre.
- [Revendication 6] Composition d'émail selon la revendication précédente, dans laquelle le verre présente un coefficient de dilatation thermique inférieur ou égal à $60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en particulier inférieur ou égal à $56 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
- [Revendication 7] Composition d'émail selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, dans laquelle le verre présente une température de ramollissement T_L supérieure à 650 °C, en particulier supérieure à 680 °C.

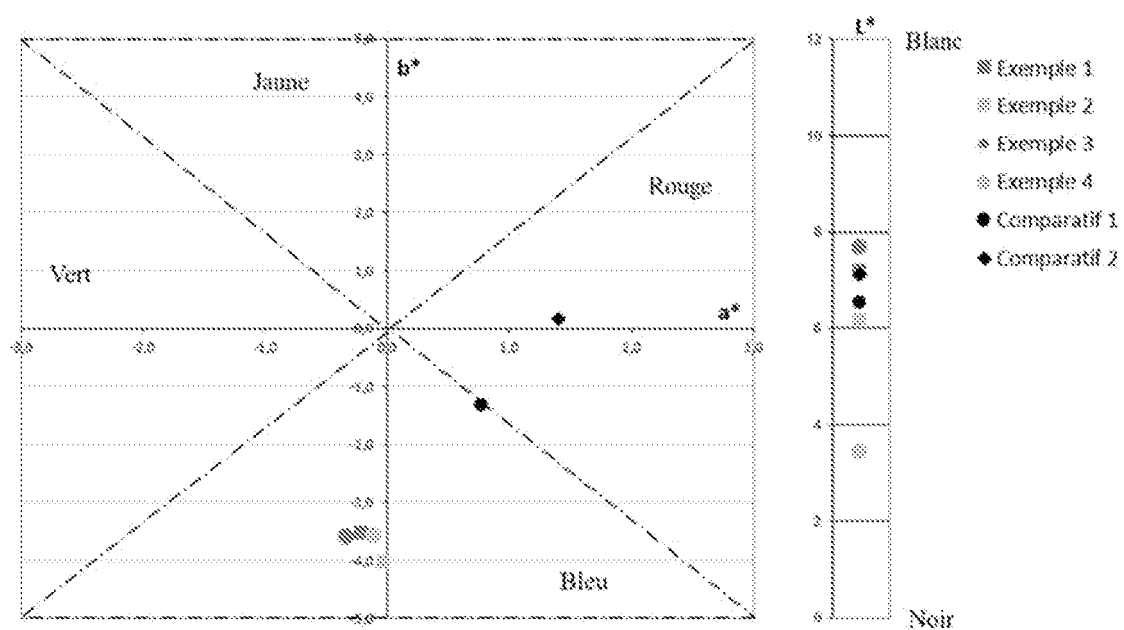
- [Revendication 8] Composition d'émail selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, comprenant du talc dans une teneur allant de 15 % à 40 % en poids, en particulier de 17 % à 35 % en poids et de préférence de 20 % à 30 % en poids par rapport au poids total de l'émail.
- [Revendication 9] Composition d'émail selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le verre est de composition suivante, les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux par rapport au poids total de verre :
- SiO₂ 45-60 %, de préférence 50-58 %,
 Al₂O₃ 12-22 %, de préférence 15-19 %,
 B₂O₃ 12-22 %, de préférence 15-19 %,
 Li₂O 0-5 %, de préférence > 0-5 %,
 Na₂O 0-2 %,
 K₂O > 2 %,
 CaO 0-4 %, de préférence 0-2 %,
 MgO 0-4 %, de préférence > 0-4 %,
 ZnO 0-4 %, de préférence > 0-4 %,
 BaO 0-4 %, de préférence > 0-4 %,
 ZrO₂ 0-4 %, en particulier 0-2 % et de préférence > 0-2 %
 TiO₂ 0-1 %, de préférence 0-0,5 %
 la somme des proportions des oxydes
 CaO + MgO + BaO + SrO + ZnO
 étant en outre inférieure ou égale à 10 % et de préférence comprise de 2 à 8 %.
- [Revendication 10] Composition d'émail selon la revendication précédente, comprenant du talc dans une teneur allant de 5 % à 30 % en poids, en particulier de 7 % à 20 % en poids et de préférence l'émail comprend du talc dans une teneur comprise de 10 % à 20 % en poids par rapport au poids total de l'émail.
- [Revendication 11] Procédé d'obtention d'une composition d'émail selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant le mélange d'une fritte de verre et de talc, et éventuellement l'attrition du mélange obtenu pendant une durée allant de 5 minutes à 1 heure, en particulier de 15 minutes à 45 minutes et de préférence de 20 minutes à 40 minutes.
- [Revendication 12] Article vitrocéramique comprenant au moins un substrat, tel qu'une plaque en vitrocéramique, ledit substrat étant revêtu au moins en partie d'une composition d'émail selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

[Revendication 13] Procédé d'obtention d'un article vitrocéramique selon la revendication précédente, comprenant :

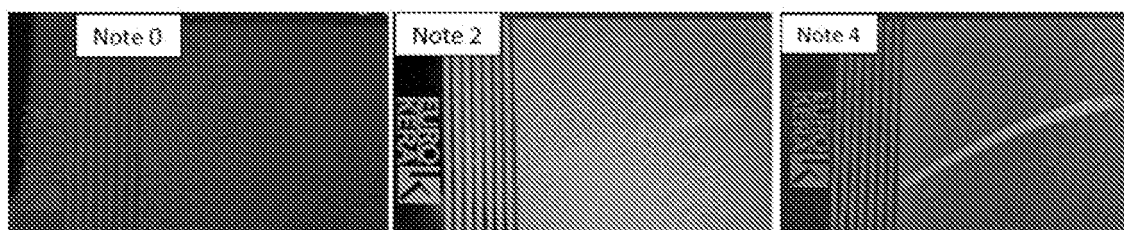
- a. la fourniture d'un substrat vitrocéramique,
- b. l'impression, en particulier par sérigraphie, sur ledit substrat d'une composition d'émail selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, et
- c. la céramisation de l'ensemble du substrat et de l'émail,

en particulier l'étape de céramisation comprend le chauffage de l'ensemble du substrat et de l'émail à une température comprise de 650 °C à 830 °C, de préférence pendant 5 à 90 minutes puis à une température comprise de 850 °C à 1100 °C, de préférence pendant 5 à 30 minutes.

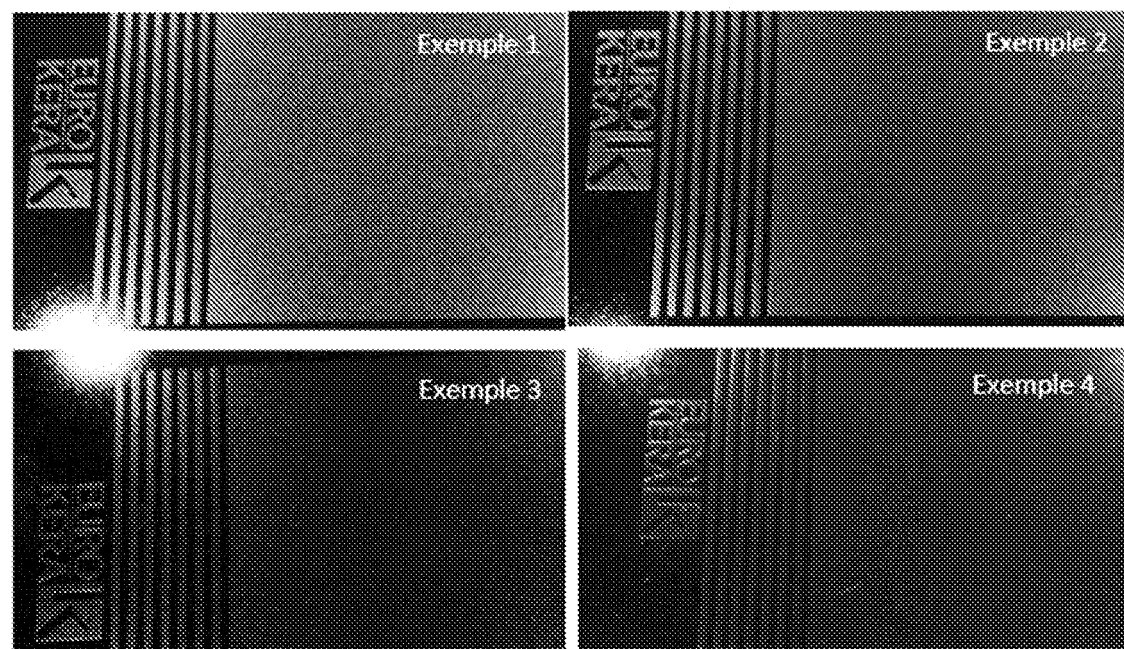
[Fig. 1]



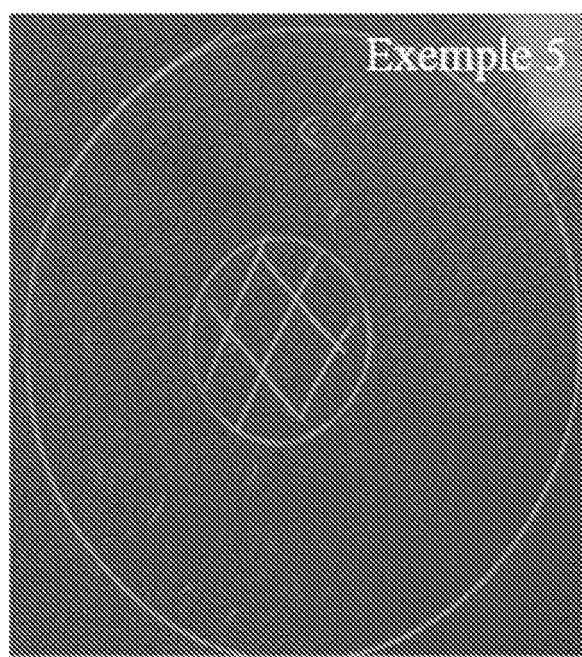
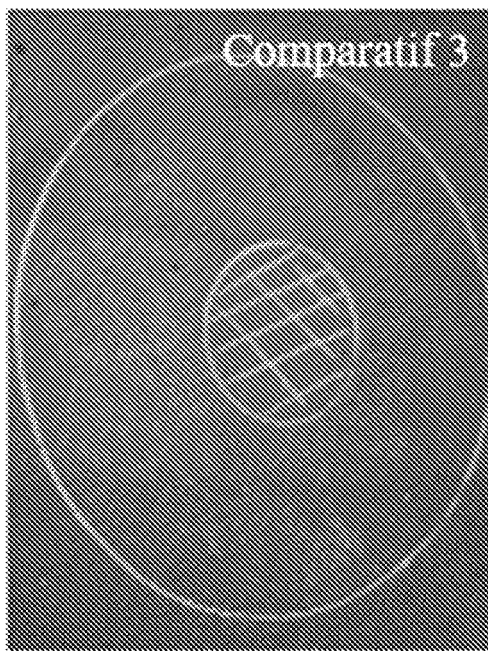
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

US 2008/090034 A1 (HARRISON DANIEL J [US]
ET AL) 17 avril 2008 (2008-04-17)

FR 3 012 130 A1 (EUROKERA [FR])
24 avril 2015 (2015-04-24)

FR 2 701 473 A1 (EUROKERA [FR])
19 août 1994 (1994-08-19)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT