

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 088 321**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **18 60378**

⑤① Int Cl⁸ : **C 03 C 3/087** (2020.12), C 03 C 10/00, C 03 C 4/02,
C 03 C 3/097

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ VITROCERAMIQUES TRANSPARENTES DE QUARTZ-BETA A BASSE TENEUR EN LITHIUM.

②② Date de dépôt : 09.11.18.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.05.20 Bulletin 20/20.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 10.09.21 Bulletin 21/36.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *EUROKERA — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *COMTE MARIE, FEVRE TIPHAINE et LEHUEDE PHILIPPE.*

⑦③ Titulaire(s) : *EUROKERA.*

⑦④ Mandataire(s) : *CABINET BEAU DE LOMENIE.*

FR 3 088 321 - B1



Le contexte de la présente demande est celui des vitrocéramiques transparentes à faible dilatation, du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale. La présente demande a plus particulièrement pour objet :

- 5 - des vitrocéramiques transparentes, du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale et présentant une composition à basse teneur en lithium ; lesdites vitrocéramiques convenant parfaitement comme matériau constitutif de plaques de cuisson associées à un chauffage par induction ;
- 10 - des articles constitués, au moins en partie, de ces vitrocéramiques ;
- des verres d'aluminosilicate de lithium, précurseurs de ces vitrocéramiques ;
- ainsi qu'un procédé d'élaboration de ces articles.

15 Des vitrocéramiques transparentes - du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale - existent depuis plus de 20 ans. Elles ont été décrites dans de nombreux documents brevets et notamment dans le brevet
20 US 5 070 045 et la demande de brevet WO 2012/156444. Elles sont plus particulièrement utilisées comme matériau constitutif de plaques de cuisson, d'ustensiles de cuisson, de soles de four à micro-ondes, de vitres de cheminée, d'inserts de cheminée, de fenêtres de poêle et portes de four (notamment à pyrolyse et à catalyse), et de vitres pare-feu.

Pour l'obtention de telles vitrocéramiques (pour, plus précisément,
25 l'élimination des inclusions gazeuses dans la masse du verre fondu précurseur), des agents d'affinage conventionnels, As_2O_3 et/ou Sb_2O_3 , ont longtemps été utilisés. Au vu de la toxicité de ces deux éléments et des règlements de plus en plus sévères en vigueur, on a souhaité ne plus utiliser, dans la fabrication du verre précurseur, ces agents d'affinage
30 (toxiques). Pour des considérations environnementales, l'utilisation d'halogènes, tels F et Br, qui auraient pu se substituer, au moins en partie, auxdits agents d'affinage conventionnels, As_2O_3 et Sb_2O_3 , n'est aussi plus souhaitée. SnO_2 a été proposé comme agent d'affinage de substitution (voir notamment les enseignements des documents brevets US 6 846 760,

US 8 053 381, WO 2012/156444, US 9 051 209 et US 9 051 2010). Il est de plus en plus utilisé. Toutefois, à une température d'affinage similaire, il se révèle moins efficace qu'As₂O₃. De manière générale, et donc tout particulièrement dans un contexte d'utilisation de SnO₂ comme agent d'affinage, pour faciliter l'affinage, il est intéressant d'avoir des verres (précurseurs) avec de faibles viscosités à haute température.

En référence aux moyens de chauffage associés à de telles plaques de cuisson (moyens de chauffage radiant ou moyens de chauffage par induction), les exigences quant aux valeurs du coefficient de dilatation thermique (linéaire) (CTE) du matériau constitutif desdites plaques sont plus ou moins sévères :

- les plaques utilisées avec des chauffages radiants peuvent être portées à des températures aussi élevées que 725°C et, pour résister aux chocs thermiques et aux gradients thermiques qui se créent en leur sein, leur CTE est faible, généralement compris entre $\pm 10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de préférence entre $\pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, entre 25 et 700°C ; et
- les plaques utilisées avec des chauffages par induction (conventionnels) sont soumises à des températures moins élevées (des températures n'atteignant qu'exceptionnellement 450°C, généralement d'au maximum 400°C). Les chocs thermiques, auxquels elles sont soumises, sont donc moins violents ; le CTE desdites plaques peut être plus élevé.

Il existe aussi des plaques associées à des chauffages par induction utilisant une nouvelle génération d'inducteur, avec des capteurs de température infra-rouge (comme des pyromètres ou des thermopiles) destinés à contrôler la température des ustensiles de cuisine. Grâce à ces capteurs, la température de la plaque est mieux contrôlée et ne dépasse pas 300°C. Dans de telles conditions, des valeurs de CTE encore plus élevées peuvent tout à fait convenir. On doit toutefois noter que de telles plaques se positionnent sur un (étroit) segment de marché haut de gamme.

Les plaques proposées selon la présente demande conviennent pour utilisation avec des chauffages par induction conventionnels ; elles

supportent des températures de 400°C, exceptionnellement des chocs thermiques à 450°C.

Pour des raisons esthétiques, il est par ailleurs souhaitable que les plaques, même transparentes, ne laissent pas voir les éléments qui sont placés en dessous, tels que les inducteurs, le câblage électrique et les circuits de commande et de contrôle du dispositif de cuisson. Un opacifiant peut être déposé en face inférieure desdites plaques ou le matériau constitutif de celles-ci peut être fortement coloré. Dans ce dernier cas, un niveau minimum de transmission doit tout de même être conservé pour que l'affichage, indiqué grâce à de la lumière émise par des LEDs placées sous la plaque, soit visible.

Le lithium est un des constituants principaux de ces vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium (LAS), transparentes, contenant une solution solide de quartz-β comme phase cristalline principale). Actuellement, il est présent, dans la composition desdites vitrocéramiques, généralement à des teneurs de 2,5 à 4,5 % (voir par exemple les enseignements des brevets US 9 051 209 et US 9 051 210), plus généralement à des teneurs de 3,6 à 4,0 %, en masse (exprimées en Li₂O). Il intervient essentiellement comme constituant de la solution solide de quartz-β. Il permet d'obtenir au sein de la vitrocéramique des valeurs de CTE faibles voire nulles. Il constitue un agent fondant du verre précurseur particulièrement performant (son impact se mesure tout particulièrement sur la viscosité à haute température). A ce jour, l'approvisionnement en lithium est plus aléatoire que dans le passé. En tout état de cause, cet élément coûte plus cher. L'explication de la récente pression sur la disponibilité et le prix du lithium réside dans la demande croissante de celui-ci pour élaborer des batteries au lithium.

L'art antérieur a déjà décrit des verres précurseurs de vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium (LAS), transparentes, contenant une solution solide de quartz-β comme phase cristalline principale) ainsi que les vitrocéramiques associées, qui présentent des compositions à plus ou moins forte teneur en lithium. Ainsi :

- le brevet US 9 446 982 décrit des vitrocéramiques transparentes colorées du type aluminosilicate de lithium (LAS) contenant une solution

solide de quartz- β comme phase cristalline principale et renfermant des teneurs en lithium (exprimées en Li_2O) de 2 à moins de 3 % en masse (d'au moins 2 % en masse, en référence à la gestion de la cristallisation) et des teneurs en magnésium (exprimées en MgO) de 1,56 à 3 % en masse, en référence à la valeur recherchée du CTE. Des valeurs de CTE entre 10 et $25 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, entre la température ambiante et 700°C , sont recherchées, pour les vitrocéramiques décrites, en référence au problème technique de la compatibilité desdites vitrocéramiques et de leur décoration ;

10 - la demande de brevet US 2015/0197444 décrit des vitrocéramiques transparentes de type aluminosilicate de lithium (LAS) contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale et présentant une courbe de transmission contrôlée. Les compositions décrites, exemptes d' As_2O_3 et de Sb_2O_3 , renferment, comme agent d'affinage, de l'oxyde d'étain (SnO_2). Elles renferment généralement de 15 d'au moins 2,5 à 4,5 % en masse de Li_2O . Les compositions exemplifiées renferment de fortes teneurs en Li_2O , de 3,55 % à 3,80 % en masse ;

- le brevet US 9 018 113 décrit des vitrocéramiques transparentes colorées présentant une courbe de transmission optimisée dans les 20 domaines visible et infra-rouge utilisables comme plaques de cuisson associées à un chauffage par induction. Leur composition renferme de 1,5 % à 4,2 % en masse de Li_2O ; les compositions exemplifiées renferment toutes des teneurs en Li_2O supérieures à 2,9 % en masse ;

- la demande de brevet DE 10 2018 110 855 décrit des 25 vitrocéramiques transparentes présentant un CTE de $\pm 10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ (entre 20 et 700°C), dont la composition renferme de 3,0 à 3,6 % en masse de Li_2O (de préférence de 3,2 à 3,6 % en masse de Li_2O) et, à titre de colorants, V_2O_5 ou MoO_3 .

30 Dans un tel contexte, il est apparu opportun aux inventeurs de rechercher des compositions de vitrocéramique à basse teneur en lithium (teneur maximale de 2,9 % en masse de Li_2O) ; les vitrocéramiques en cause, transparentes, du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase

cristalline principale, convenant parfaitement comme matériau constitutif de plaques de cuisson utilisables avec des chauffages par induction (chauffages par induction conventionnels ; lesdites plaques étant soumises à des températures n'atteignant qu'exceptionnellement 450°C, généralement d'au maximum 400°C). Il était par ailleurs vivement souhaitable :

- que les verres précurseurs desdites vitrocéramiques présentent des propriétés similaires à celles des verres précurseurs des vitrocéramiques fabriquées à ce jour, de sorte que le procédé industriel soit très aisément transposable ; et
- que lesdits verres précurseurs puissent être colorés et tout particulièrement développer une coloration noire durant leur céramisation, sans apparition d'un niveau de flou préjudiciable à la bonne visibilité de la lumière rouge émise par des LEDs, agencées sous les plaques de cuisson.

Des spécifications du cahier des charges pour les vitrocéramiques en cause sont précisées ci-après :

- présenter un CTE compris entre +/- $14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, entre 25 et 450°C ($-14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})} \leq +14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), avantageusement compris entre +/- $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ($-10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})} \leq +10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), CTE_(25-450°C) acceptable donc pour une utilisation avec des moyens de chauffage par induction conventionnelle (on comprend que ledit CTE_(25-450°C) est inférieur ou égal à $14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, avantageusement à $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) et aussi, opportunément, un CTE compris entre +/- $14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, entre 25 et 700°C, ($-14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})} \leq +14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$),
- être donc transparentes (même si elles sont le plus souvent fortement colorées) : à l'épaisseur d'utilisation envisagée (plaques de typiquement 1 à 8 mm d'épaisseur, de plus généralement 2 à 5 mm d'épaisseur et souvent de 4 mm d'épaisseur), lesdites vitrocéramiques doivent présenter une transmission intégrée, TL ou Y (%), supérieure ou égale à 1 % et un pourcentage de diffusion (diffusion ou « haze » (%)) inférieur à 2 %. Des mesures de transmission sont effectuées, par exemple, en utilisant un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégratrice. A partir de ces mesures, sont calculés la transmission

intégrée (TL ou Y (%)) dans le domaine visible (entre 380 et 780 nm) et le pourcentage de diffusion ou « haze » (%) selon la norme ASTM D 1003-13 (sous illuminant D65 avec observateur 2°), et

5 - avoir un verre précurseur qui possède des propriétés avantageuses, voire les mêmes propriétés avantageuses que les verres (précurseurs de vitrocéramique de l'art antérieur) contenant une teneur en Li_2O plus élevée ; i.e. :

+ ledit verre précurseur doit présenter une faible température du liquidus (< 1400°C) et une forte viscosité au liquidus (> 400 Pa.s, de préférence > 10 700 Pa.s), ce qui facilite son formage ; et/ou, avantageusement et, + ledit verre précurseur doit posséder une faible viscosité à haute température ($T_{30\text{Pa.s}} \leq 1640^\circ\text{C}$, avantageusement $\leq 1630^\circ\text{C}$), ce qui facilite son affinage.

15 Il est par ailleurs vivement opportun que ledit verre précurseur puisse être transformé en vitrocéramique en un temps court (< 3 heures), de préférence très court (< 1 heure), et/ou, avantageusement et, que ledit verre précurseur présente une résistivité (électrique), à une viscosité de 30 Pa.s, inférieure à 50 $\Omega\cdot\text{cm}$ (de préférence inférieure à 20 $\Omega\cdot\text{cm}$). L'homme du métier concevra (à la considération de la composition des 20 vitrocéramiques énoncées ci-après) que l'obtention de ces deux dernières propriétés, opportunément requises pour le verre précurseur, ne pose pas de difficultés particulières.

25 Les inventeurs ont établi l'existence de vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale), dont la composition renferme donc peu de lithium (au maximum 2,9 % en masse de Li_2O) **et** qui répondent positivement au cahier des charges ci-dessus. Lesdites vitrocéramiques constituent le premier objet de la présente demande. De façon 30 caractéristique, ces vitrocéramiques présentent la composition, exprimée en pourcentages en masse d'oxydes, ci-dessous :

63 à 67,5 % de SiO_2 ,

18 à 21 % d' Al_2O_3 ,

2 à 2,9 % de Li_2O ,

- 0 à 1,5 % de MgO,
 1 à 3,2 % de ZnO,
 0 à 4 % de BaO,
 0 à 4 % de SrO,
 5 0 à 2 % de CaO,
 2 à 5 % de TiO₂,
 0 à 3 % de ZrO₂,
 0 à 1 % de Na₂O,
 0 à 1 % de K₂O,
 10 0 à 5 % de P₂O₅,
 avec (0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na₂O + 0,32 K₂O) / Li₂O < 0,9,
 éventuellement jusqu'à 2 % d'au moins un agent d'affinage, et
 éventuellement jusqu'à 2 % d'au moins un colorant.

15

A propos de chacun des ingrédients, entrant (ou susceptible d'entrer) en les teneurs indiquées (les valeurs extrêmes de chacune des plages indiquées (plages principales et « sous-plages », avantageuses, préférées : voir ci-dessus et ci-dessous) faisant partie intégrante desdites

20 plages), dans la composition indiquée ci-dessus, on peut préciser ce qui suit. On rappelle, à toutes fins utiles, que les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques.

- 25 . **SiO₂** (63-67,5 %) : la teneur en SiO₂ (≥ 63 %) doit convenir à l'obtention d'un verre précurseur (de la vitrocéramique) suffisamment visqueux, pour garantir une valeur minimale de viscosité au liquidus. La teneur en SiO₂ est limitée à 67,5 %, dans la mesure où plus la teneur en SiO₂ est élevée, plus la viscosité à haute température du verre est élevée et donc plus le verre est difficile à fondre. L'exemple comparatif A illustre
- 30 ce propos. De manière préférée, la teneur en SiO₂ est comprise entre 65 % et 67 % (bornes incluses).

- . **P₂O₅** (0-5 %) : cet élément est éventuellement présent. Pour être efficace, lorsqu'il est présent, il l'est généralement à au moins 0,5 %. En

substitution de SiO_2 , P_2O_5 permet de diminuer la température de liquidus, en particulier dans le cas d'une teneur en ZnO importante (i.e. > 2,5 %). La comparaison des exemples 4 (avec 2,11 % de P_2O_5) et 11 (sans P_2O_5 (0,05 %)) illustre ce propos. De manière avantageuse, pour obtenir un effet significatif sur la température de liquidus, P_2O_5 , présent, l'est à une teneur comprise entre 1 % et 5 % (bornes incluses). De manière très avantageuse, il l'est à une teneur comprise entre 1% et 3% (bornes incluses). On peut incidemment noter, qu'en l'absence de tout ajout de P_2O_5 , on peut en trouver dans la composition du verre (apporté en tant qu'impureté dans au moins une des matières premières utilisées ou dans le calcin (de verre et/ou vitrocéramique) utilisé), à l'état de traces, généralement en une teneur maximale de 1000 ppm (0,1 %).

. **Al_2O_3** (18-21 %): la présence de ZnO en les quantités précisées (assez importantes) rend critique le contrôle de la teneur en Al_2O_3 pour limiter les phénomènes de dévitrification. Des quantités excessives d' Al_2O_3 (> 21 %) rendent la composition plus apte à dévitrifier (en cristaux de mullite ou autres), ce qui n'est pas souhaitable. A l'inverse, des quantités trop faibles d' Al_2O_3 (< 18 %) sont défavorables à la nucléation et à la formation de petits cristaux de quartz- β . Une teneur en Al_2O_3 de 18 à 20 % (bornes incluses) est avantageuse.

. **Li_2O** (2-2,9 %) : les inventeurs ont mis en évidence le fait qu'il était possible d'obtenir des vitrocéramiques satisfaisant aux stipulations du cahier des charges ci-dessus en limitant la teneur en Li_2O à 2,9 % (en limitant donc substantiellement ladite teneur). Ladite teneur est avantageusement d'au maximum 2,85 %, très avantageusement d'au maximum 2,80 %. Une teneur minimale de 2 % est néanmoins nécessaire pour pouvoir garder des caractéristiques de dévitrification et de CTE satisfaisantes. C'est pourquoi la condition :

$$(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$$

doit être respectée.

La teneur minimale est avantageusement de 2,2 %. Ainsi une teneur en Li_2O de 2,20 à 2,85 % (bornes incluses) est-elle préférée, une teneur en Li_2O de 2,20 à 2,80 % (bornes incluse) est-elle tout particulièrement préférée.

5

. **MgO** (0-1,5 %) et **ZnO** (1-3,2 %) : les inventeurs ont obtenu le résultat recherché en faisant intervenir, en les quantités indiquées, ZnO et éventuellement aussi MgO, comme substitut(s) partiel(s) de Li_2O (présent de 2 à 2,9 %).

10

MgO (0-1,5 %) : cet élément est éventuellement présent. Pour être efficace, lorsqu'il est présent, il l'est généralement à au moins 0,1 %. Cet élément diminue la viscosité du verre précurseur à haute température. Il entre dans la solution solide de quartz- β . Il impacte moins la dévitrification que ZnO (voir ci-après) mais il augmente beaucoup le CTE de la vitrocéramique (comme le montre l'exemple comparatif C). C'est pourquoi sa teneur, lorsqu'il est présent, est limitée à 1,5 %. Présent, il l'est avantageusement entre 0,1 et 1,4 %. En tout état de cause, la condition $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$ doit être respectée.

15

20

25

30

ZnO (1-3,2 %) : cet élément permet aussi de diminuer la viscosité du verre précurseur à haute température et il entre aussi dans la solution solide de quartz- β . Par rapport à Li_2O , il augmente le CTE de la vitrocéramique, mais ceci, de façon modérée, ce qui permet d'obtenir des vitrocéramiques avec des CTE inférieurs à $14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ entre 25 et 450°C. En quantité trop importante, il provoque une dévitrification inacceptable (ce qui est illustré à l'exemple comparatif D). De manière avantageuse, il est présent de 1 à 3 %. En l'absence de P_2O_5 , sa teneur se situe de façon préférée de 1 à 2,5 % (voir ci-dessus).

. **TiO₂** (2-5 %) et **ZrO₂** (0-3 %) : ZrO_2 est opportunément (mais non obligatoirement) présent. En référence à son efficacité, présent, il doit

généralement l'être à au moins 0,1 %. Ces éléments, TiO_2 et ZrO_2 , permettent la nucléation du verre précurseur et la formation d'une vitrocéramique transparente. La présence conjointe des deux éléments permet une optimisation de la nucléation. Une teneur trop élevée en TiO_2 rend difficile l'obtention d'une vitrocéramique transparente. TiO_2 est avantageusement présent à une teneur comprise entre 2 et 4 % (bornes incluses), très avantageusement présent à une teneur comprise entre 2 et 3 % (bornes incluses). En trop grande quantité, ZrO_2 conduit à une dévitrification inacceptable. ZrO_2 est avantageusement présent à une teneur comprise entre 0 et 1,5 % (bornes incluses), très avantageusement présent à une teneur comprise entre 1 et 1,5 % (bornes incluses).

. **BaO** (0-4 %), **SrO** (0-4 %), **CaO** (0-2 %), **Na₂O** (0-1 %) et **K₂O** (0-1 %) : ces éléments sont éventuellement présents. Pour être efficace, chacun d'entre eux, lorsqu'il est présent, l'est généralement à au moins 1000 ppm (0,1 %). Ces éléments restent dans la phase vitreuse de la vitrocéramique. Ils diminuent la viscosité du verre précurseur à haute température, ils facilitent la dissolution de ZrO_2 (lorsqu'il est présent) et limitent la dévitrification en mullite mais ils augmentent le CTE des vitrocéramiques. C'est pourquoi la condition :
 $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$
 doit être respectée.

On peut noter que SrO n'est généralement pas présent, en tant que matière première ajoutée. Dans un tel contexte (de SrO non présent en tant que matière première ajoutée), si SrO est présent, c'est seulement à l'état de traces inévitables (< 100 ppm), apporté en tant qu'impureté dans au moins une des matières premières utilisées ou dans le calcin (de verre et/ou de vitrocéramique) utilisé.

. **agent(s) d'affinage** : la composition des vitrocéramiques de la présente demande renferme avantageusement au moins un agent d'affinage, tel qu' As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , un chlorure, un fluorure ou un mélange de ceux-ci. Ledit au moins un agent d'affinage est présent en

une quantité efficace (pour assurer un affinage chimique), ne dépassant conventionnellement pas 2 % en masse. Il est ainsi généralement présent entre 0,05 et 2 % en masse.

- De façon préférée, pour des raisons environnementales, l'affinage est obtenu en utilisant SnO₂, généralement de 0,05 à 0,6 % en masse de SnO₂ et, plus particulièrement, de 0,15 à 0,4 % en masse de SnO₂. Dans ce cas, la composition des vitrocéramiques de la présente demande ne renferme ni As₂O₃, ni Sb₂O₃, ou ne renferment que des traces inévitables d'au moins l'un de ces composés toxiques (As₂O₃ + Sb₂O₃ < 1000 ppm).
- Si des traces de l'un au moins de ces composés sont présentes, c'est à titre de produit contaminant ; c'est par exemple dû à la présence, dans la charge de matières premières vitrifiable, de matériaux recyclés type calcin (issus d'anciens verres et/ou d'anciennes vitrocéramiques affinés avec ces composés). Dans ce cas, la coprésence d'au moins un autre agent d'affinage, tel CeO₂, un chlorure et/ou un fluorure n'est pas exclue mais, de préférence, SnO₂ est utilisé comme unique agent d'affinage.
- Notons que l'absence d'une quantité efficace d'agent(s) d'affinage chimique, voire que l'absence de tout agent d'affinage chimique, n'est pas totalement exclue ; l'affinage mis en œuvre l'étant alors thermiquement.
- Cette variante non exclue n'étant en aucune façon préférée.

- . **colorant(s)** : la composition des vitrocéramiques comprend avantageusement au moins un colorant. On a vu que dans un contexte de plaques de cuisson, il convient de masquer les éléments agencés en dessous de ladite plaque. Ledit au moins un colorant est présent en une quantité efficace (généralement d'au moins 0,01 % en masse) ; il est conventionnellement présent à au plus 2 % en masse, voire à au plus 1 % en masse. Ledit au moins un colorant est conventionnellement choisi parmi les oxydes des éléments de transition (V₂O₅, CoO, Cr₂O₃, Fe₂O₃ (voir ci-après), NiO, ...) et de terres rare (Nd₂O₃, Er₂O₃, ...). De façon préférée, de l'oxyde de vanadium, V₂O₅, est utilisé car ledit oxyde de vanadium conduit à une faible absorption (en particulier dans le domaine infra-rouge) du verre précurseur, ce qui est avantageux pour la mise en œuvre de la fusion. L'absorption qu'il confère est générée pendant le

traitement de céramisation (au cours duquel il est partiellement réduit). La combinaison de V_2O_5 avec d'autres éléments colorants tels que Cr_2O_3 , CoO ou Fe_2O_3 (voir ci-après) est particulièrement intéressante car elle permet de moduler la transmission. En référence aux exigences ci-après

5 (formulées pour l'épaisseur d'utilisation, typiquement de 1 à 8 mm, plus généralement de 2 à 5 mm et souvent de 4 mm) :

- avoir une transmission intégrée (TL) inférieure à 10 %, avantageusement inférieure à 4 %, très avantageusement inférieure à 2,1 %,

10 - tout en gardant une transmission :

+ à 625 nm (T_{625nm}) supérieure à 1 %, ce qui permet de laisser passer la lumière d'une LED placée sous la plaque à des fins d'affichage et émettant dans le rouge,

+ à 950 nm (T_{950nm}), comprise entre 50 et 75 %, ce qui permet

15 l'utilisation de touches de contrôle électroniques infra-rouge, émettant et recevant à cette longueur d'onde,

la combinaison (% en masse de la composition globale) de colorants précisée ci-dessous s'est révélée intéressante :

V_2O_5 0,025 - 0,200 %

20 Fe_2O_3 0,0095 - 0,3200 %

Cr_2O_3 0,01 - 0,04 %.

Parmi les éléments colorants, Fe_2O_3 a une place à part. Il a un effet sur la couleur et il est en fait souvent présent, en plus ou moins grande quantité, comme impureté (provenant par exemple des matières premières). Il n'est

25 toutefois pas exclu d'en ajouter pour ajuster la couleur. Sa présence autorisée « en quantité importante » dans la composition des vitrocéramiques de la présente demande permet d'utiliser des matières premières moins pures et donc souvent moins chères.

Pour ce qui concerne la condition à respecter : le rapport $(0,74$

30 $MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na_2O + 0,32 K_2O) / Li_2O < 0,9$, essentiellement donc en référence au CTE de la vitrocéramique, on a compris que les éléments de la somme du numérateur ont été pondérés, en fonction de leur masse molaire, au vu du dénominateur ramené à une mole de Li_2O . Il est en fait avantageux que ledit rapport $(0,74 MgO + 0,19$

BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na₂O + 0,32 K₂O) / Li₂O soit inférieur à 0,7 (0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na₂O + 0,32 K₂O) / Li₂O < 0,7). On rappelle, à toutes fins utiles, que les teneurs des oxydes sont exprimées en pourcentages en masse.

5 Les ingrédients, entrant ou susceptibles d'entrer dans la composition des vitrocéramiques de la présente demande, identifiés ci-dessus (SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, Li₂O, MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, BaO, SrO, CaO, Na₂O, K₂O, agent(s) d'affinage et colorant(s)), peuvent tout à fait représenter 100 % en masse de la composition des vitrocéramiques de la présente demande mais il ne saurait *a priori* être totalement exclu la présence d'au moins un autre composé, en faible quantité (généralement inférieure ou égale à 3 % en masse), n'affectant pas substantiellement les propriétés des vitrocéramiques. Les composés suivants peuvent notamment être présents, à une teneur totale inférieure ou égale à 3 %
10 massique, chacun d'eux à une teneur inférieure ou égale à 2 %
15 massique : B₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃ et MoO₃. Pour ce qui concerne B₂O₃, il est donc possiblement présent (0-2 %). Présent, pour être efficace, notamment pour améliorer la fusibilité du verre précurseur, il l'est généralement à au moins 0,5 %. Présent, il l'est plus généralement de 0,5
20 à 1,5 %. Toutefois, en fait, B₂O₃ est rarement présent comme matière première ajoutée, il ne l'est généralement qu'à l'état de traces (à des teneurs inférieures à 0,1 %). En effet, B₂O₃ favorise la céramisation en spodumène-β et l'apparition de diffusion (ou « haze »). Ainsi la composition des vitrocéramiques de la présente demande est-elle
25 avantageusement exempte, à l'exception de traces inévitables, de B₂O₃.

Les ingrédients, entrant ou susceptibles d'entrer dans la composition des vitrocéramiques de la présente demande, identifiés ci-dessus (SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, Li₂O, MgO, ZnO, TiO₂, ZrO₂, BaO, SrO, CaO, Na₂O, K₂O, agent(s) d'affinage et colorant(s)), représentent donc au
30 moins 97 % en masse, voire au moins 98 % en masse, voire au moins 99 % en masse, voire même 100 % en masse (voir ci-dessus) de la composition des vitrocéramiques de la présente demande.

Les vitrocéramiques de la présente demande contiennent donc SiO₂, Al₂O₃, Li₂O, ZnO et MgO comme constituants essentiels de la solution

solide de quartz- β (voir ci-dessous). Cette solution solide de quartz- β représente la phase cristalline principale. Cette solution solide de quartz- β représente généralement plus de 80 % en masse de la fraction totale cristallisée. Elle représente généralement plus de 90 % en masse de ladite fraction totale cristallisée. La taille des cristaux est faible (typiquement inférieure à 70 nm), ce qui permet la transparence des vitrocéramiques (transmission intégrée ≥ 1 % et diffusion < 2 %).

Les vitrocéramiques de la présente demande renferment d'environ 10 % à environ 40 % en masse de verre résiduel.

Les vitrocéramiques de la présente demande présentent donc un coefficient de dilatation thermique compris entre $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, avantageusement entre $\pm 10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, entre 25 et 450°C, et aussi, avantageusement, un coefficient de dilatation thermique compris entre $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ entre 25 et 700°C (voir ci-dessus).

Selon son deuxième objet, la présente demande concerne des articles constitués, au moins en partie, d'une vitrocéramique de la présente demande telle que décrite ci-dessus. Lesdits articles sont éventuellement constitués en totalité d'une vitrocéramique de la présente demande. Lesdits articles consistent avantageusement en des plaques de cuisson, *a priori* colorées dans leur masse (voir ci-dessus). Leur débouché n'est toutefois pas limité à cette unique application. Elles peuvent notamment aussi constituer le matériau constitutif d'ustensiles de cuisson, de soles de four à micro-ondes, de portes de four, colorés ou non. On comprend bien évidemment que les vitrocéramiques de la présente demande sont logiquement utilisées dans des contextes compatibles avec leur CTE. Ainsi, les plaques de cuisson selon la présente demande sont-elles vivement (adaptées et) préconisées pour utilisation avec des moyens de chauffage par induction conventionnels.

Selon son troisième objet, la présente demande concerne les verres d'aluminosilicate de lithium, précurseurs des vitrocéramiques de la présente demande, telles que décrites ci-dessus. Lesdits verres présentent, de façon caractéristique, une composition qui permet d'obtenir lesdites vitrocéramiques. Lesdits verres présentent généralement une composition qui correspond à celle desdites vitrocéramiques mais la

correspondance n'est pas forcément totale dans la mesure où l'homme du métier conçoit parfaitement que les traitements thermiques imposés aux verres pour l'obtention des vitrocéramiques sont susceptibles d'affecter quelque peu la composition du matériau. Les verres de la présente demande sont obtenus, de façon conventionnelle, par fusion d'une charge de matières premières vitrifiable (matières premières, entrant dans leur composition, présentes en les proportions adéquates). On conçoit toutefois (et cela ne surprendra pas l'homme du métier) que la charge en cause puisse renfermer du calcin de verre et/ou de vitrocéramique. Lesdits verres sont particulièrement intéressants en ce que :

- ils présentent des propriétés de dévitrification intéressantes, notamment compatibles avec la mise en œuvre de procédés de formage par laminage, flottage et pressage. Lesdits verres présentent une température du liquidus basse ($< 1400^{\circ}\text{C}$) et une viscosité au liquidus élevée ($> 400 \text{ Pa.s}$, de préférence $> 700 \text{ Pa.s}$) ; et/ou, avantageusement et,
- ils présentent une faible viscosité à haute température ($T_{30\text{Pa.s}} \leq 1640^{\circ}\text{C}$, avantageusement $\leq 1630^{\circ}\text{C}$).

On note par ailleurs qu'il est possible d'obtenir (à partir desdits verres précurseurs) les vitrocéramiques de la présente demande en mettant en œuvre des cycles thermiques de céramisation (cristallisation) de courte durée ($< 3 \text{ h}$), de préférence de très courte durée ($< 1 \text{ h}$), et que la résistivité desdits verres précurseurs est faible (résistivité inférieure à $50 \Omega.\text{cm}$, de préférence inférieure $20 \Omega.\text{cm}$, à une viscosité de 30 Pa.s).

On insiste tout particulièrement sur la faible température au liquidus, la forte viscosité au liquidus et la faible viscosité à haute température (voir ci-dessus).

Selon son dernier objet, la présente demande concerne un procédé d'élaboration d'un article constitué au moins en partie d'une vitrocéramique de la présente demande, tel que décrit ci-dessus.

Ledit procédé est un procédé par analogie.

De façon conventionnelle, ledit procédé comprend un traitement thermique d'une charge de matières premières vitrifiable (on comprend qu'une telle charge vitrifiable peut renfermer du calcin de verre et/ou de

5 vitrocéramique (voir ci-dessus)) dans des conditions qui assurent successivement fusion et affinage, suivi d'une mise en forme du verre précurseur fondu affiné (ladite mise en forme pouvant par exemple être mise en œuvre par laminage, par pressage ou par flottage) puis d'un traitement thermique de céramisation (ou cristallisation) du verre précurseur fondu affiné et mis en forme.

10 Le tableau I ci-après indique les matières premières utilisées usuellement dans les charges de matières premières vitrifiables pour assurer la présence de chacun des oxydes désiré dans la composition de verres précurseurs et de vitrocéramiques correspondantes. Cette liste n'est pas limitative.

Tableau I

Oxyde	Matière première utilisée
SiO ₂	Sable de quartz ou silice, spodumène, pétalite
Al ₂ O ₃	Alumine hydratée, alumine calcinée, spodumène, pétalite, métaphosphate d'aluminium
Li ₂ O	Spodumène, pétalite, carbonate de lithium, feldspath lithique
P ₂ O ₅	Métaphosphate d'aluminium, phosphate de sodium, phosphate de baryum, phosphate de calcium
CaO	Dolomie, carbonate de calcium, phosphate de calcium
MgO	Dolomie, oxyde de magnésium
BaO	Carbonate de baryum, nitrate de baryum, phosphate de baryum
SrO	Carbonate de strontium
ZnO	Oxyde de zinc
TiO ₂	Rutile, oxyde de titane
ZrO ₂	Sable de zircon, oxyde de zirconium
Na ₂ O	Feldspath, nitrate de sodium, phosphate de sodium, carbonate de sodium
K ₂ O	Feldspath, nitrate de potassium, carbonate de potassium
SnO ₂	Oxyde d'étain
V ₂ O ₅	Oxyde de vanadium
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer
Cr ₂ O ₃	Chromite, oxyde de chrome

Chaque matière première utilisée est susceptible d'apporter des impuretés prises en compte dans le calcul des quantités des différentes matières premières composant le mélange (la charge) vitrifiable. A titre d'exemple, le spodumène contient, selon son origine, des teneurs en Li₂O, SiO₂ et Al₂O₃ variables ainsi que des impuretés comme Na₂O, K₂O, Fe₂O₃, P₂O₅. Li₂O est usuellement apporté par au moins l'une des matières premières suivantes : spodumène, pétalite, carbonate de lithium, feldspath lithique ou un mélange de ces matières premières. De manière préférée, Li₂O est

apporté uniquement par le spodumène (il en est ainsi pour les exemples et exemples comparatifs décrits ci-après (voir les tableaux III et IV)).

L'affinage est généralement mis en œuvre à une température supérieure à 1600°C.

5 Le traitement thermique de céramisation comprend généralement deux étapes : une étape de nucléation et une autre étape de croissance des cristaux de la solution solide de quartz- β . La nucléation a généralement lieu dans un intervalle de température allant de 650 à 830°C et la croissance des cristaux dans un intervalle de température
10 allant de 850 à 950°C. Pour ce qui concerne la durée de chacune de ces étapes, on peut indiquer, de façon nullement limitative, environ 5 à 60 min pour la nucléation et environ 5 à 30 min pour la croissance des cristaux. L'homme du métier sait optimiser, en référence tout particulièrement à la transparence recherchée, les températures et durées
15 de ces deux étapes en fonction de la composition des verres précurseurs.

Ledit procédé d'élaboration d'un article, constitué au moins en partie d'une vitrocéramique de la présente demande, comprend ainsi successivement :

- la fusion d'une charge de matières premières vitrifiable, suivie de
20 l'affinage du verre fondu obtenu ;
- le refroidissement du verre fondu affiné obtenu et, simultanément, sa mise en forme à la forme désirée pour l'article visé ; et
- un traitement thermique de céramisation dudit verre mis en forme.

25 Les deux étapes successives d'obtention d'un verre affiné mis en forme (précurseur de la vitrocéramique) et de céramisation dudit verre affiné mis en forme peuvent être mises en œuvre à la suite l'une de l'autre ou de façon décalée dans le temps (sur un même site ou sur des sites différents).

30 De façon caractéristique, la charge de matières premières vitrifiable a une composition qui permet d'obtenir une vitrocéramique de la présente demande, présentant donc la composition massique indiquée ci-dessus (renfermant avantageusement (en l'absence d'As₂O₃ et Sb₂O₃ (voir ci-dessus)) SnO₂ comme agent d'affinage, très avantageusement comme unique agent d'affinage (généralement de 0,05 à 0,6 % en masse de SnO₂

et, plus particulièrement, de 0,15 à 0,4 % en masse de SnO₂)). La céramisation mise en œuvre sur le verre obtenu à partir d'une telle charge est tout à fait conventionnelle. On a déjà mentionné que ladite céramisation peut être obtenue en un temps court (< 3 heures), voire très court (< 1 heure).

Dans le cadre de l'élaboration d'un article, tel une plaque de cuisson, le verre précurseur est découpé après sa mise en forme, avant de subir le traitement thermique de céramisation (le cycle de céramisation). Il est généralement aussi façonné et décoré. De telles étapes de façonnage et décoration peuvent être mises en œuvre avant ou après le traitement thermique de céramisation. La décoration peut, par exemple, être faite par sérigraphie.

On se propose maintenant d'illustrer la présente demande par les exemples et exemples comparatifs ci-après. Bien que les exemples ci-dessous ne décrivent que des expériences de laboratoire, les caractéristiques des verres et vitrocéramiques qui sont données montrent que ces matériaux peuvent être produits à l'échelle industrielle.

Exemples

. Pour produire des lots de 1 kg de verre précurseur, des matières premières, en les proportions (proportions exprimées en pourcentages en masse d'oxydes) reportées dans la première partie des tableaux ci-après (tableau III et IV, ledit tableau III se développant sur plusieurs pages), ont été soigneusement mélangées.

On précise dans le tableau II ci-après, les mélanges de matières premières utilisés (les masses sont indiquées en gramme (g)) pour obtenir 1 kg de chacun des verres précurseurs des exemples 2, 13 et 23 du tableau III ci-après (pris à titre illustratif), lesdits verres présentant les compositions massiques (exprimées donc en pourcentages en masse d'oxydes) indiquées dans ledit tableau III.

Tableau II

Matières premières (masse (g))	Exemple 2	Exemple 13	Exemple 23
Sable de quartz	399,7	416,2	420,6
Alumine calcinée	90,8	94,2	94,1
Spodumène	342,6	316,7	316,6
Oxyde de magnésium	11,8	8,1	4,9
Oxyde de zinc	19,6	31,9	31,9
Nitrate de baryum	46,9	41,7	41,6
Dolomie	11,2	11,6	11,8
Rutile	30,6	27,5	29,3
Oxyde de zirconium	12,9	17,0	14,2
Feldspath	47,7	47,2	47,2
Oxyde d'étain	3,0	3,0	3,0
Oxyde de fer	0,3	0,3	0,3
Oxyde de vanadium	0,1	0,2	0,2
Chromite	0,6	0,6	0,6

Les mélanges ont été placés, pour fusion, dans des creusets en platine. Les creusets renfermant lesdits mélanges ont ensuite été introduits dans un four préchauffé à 1550°C. Ledit four est chauffé avec des électrodes en MoSi. Les creusets ont subi dans ledit four un cycle de fusion du type ci-après :

- maintien, pendant 30 min, à 1550°C,
- montée en température de 1550°C à 1650°C, en 1 h, et
- maintien, pendant 5 h 30 min à 1650°C.

Les creusets ont alors été sortis du four et le verre fondu versé sur une plaque en acier préchauffé. Il y a été laminé à une épaisseur de 6 mm. Des plaques de verre ont ainsi été obtenues. Elles ont été recuites à 650°C pendant 1 heure puis ensuite doucement refroidies.

. Les propriétés des verres obtenus sont indiquées dans la seconde partie des tableaux ci-après.

Les viscosités ont été mesurées avec un viscosimètre rotationnel (Gero).

$T_{30\text{Pa.s}}$ (°C) correspond à la température à laquelle la viscosité du verre était de 30 Pa.s.

T_{liq} (°C) est la température du liquidus. En fait, le liquidus est donné par une fourchette de températures et de viscosités associées : la
 5 température la plus élevée correspond à la température minimale à laquelle aucun cristal n'est observé, la température la plus faible à la température maximale à laquelle des cristaux sont observés. Les expériences ont été menées sur des volumes de verre précurseur d'environ 0,5 cm³, maintenus 17 h à la température du test et les
 10 observations ont été faites par microscopie optique. La phase des cristaux observés est indiquée dans les tableaux ci-après.

La résistivité du verre a été mesurée pendant les mesures de viscosité. On a indiqué dans le tableau la résistivité mesurée à la température à laquelle la viscosité est de 30 Pa.s.

15 . Le cycle de céramisation mis en œuvre dans un four statique (en atmosphère d'air ambiant) est précisé ci-après :

- montée rapide en température jusqu'à 500°C,
- montée en température de 500 à 650°C, à une vitesse de chauffe de 23°C/min,
- 20 - montée en température de 650°C à 820°C, à une vitesse de chauffe de 6,7°C/min,
- montée en température de 820°C à 920°C à une vitesse de chauffe de 15°C/min,
- maintien à cette température T_{max} (= 920°C) pendant 7 minutes,
- 25 - refroidissement jusqu'à 850°C à 35°C/min,
- refroidissement jusqu'à la température ambiante en fonction de l'inertie du four.

. Les propriétés des vitrocéramiques obtenues sont indiquées dans la dernière partie des tableaux ci-après.

30 Ces vitrocéramiques contiennent une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale (ce qui a été vérifié par diffraction des rayons X).

Les CTE (coefficients d'expansion thermique (entre 25°C et 450°C = $\text{CTE}_{(25-450^\circ\text{C})}$ ainsi qu'entre 25°C et 700°C = $\text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})}$)) ont été

mesurés avec un dilatomètre haute température (DIL 402C, Netzsch), à une vitesse de chauffe de 3°C/min, sur des échantillons de vitrocéramique en forme de barreaux.

5 Sur des échantillons polis de 4 mm d'épaisseur, des mesures de transmissions totale et diffuse ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre Varian (modèle Cary 500 Scan), équipé d'une sphère intégratrice. A partir de ces mesures, ont été calculés la transmission intégrée (Y (%)) dans le domaine visible (entre 380 et 780 nm) et le niveau de flou (diffusion ou haze (%)) selon la norme ASTM D 1003-13
10 (sous illuminant D65 avec observateur 2°). On recommande une valeur de Y inférieure à 10 %, pour que soient dissimulés les inducteurs et autres composants techniques agencés sous les plaques de cuisson. On préconise un niveau de flou inférieur à 2 % pour assurer une bonne visibilité de la lumière rouge émise par les LEDs, également agencées sous
15 les plaques de cuisson. Des valeurs de transmission (à 625 nm ($T_{625\text{nm}}$) et à 950 nm ($T_{950\text{nm}}$)) sont également indiquées dans les tableaux III et IV.

. Les exemples 1 à 23 (du tableau III : IIIA à IIIF) illustrent la présente demande.

20 Les exemples 1 à 4 sont préférés, du fait des propriétés particulièrement intéressantes des verres précurseurs : voir les valeurs indiquées de viscosité à haute température ($T_{30\text{Pa.s}} < 1630^\circ\text{C}$) et de viscosité au liquidus ($> 700 \text{ Pa.s}$).

25 Les exemples 4 et 11 illustrent l'intérêt de la présence de P_2O_5 dans la composition du verre précurseur. Cette présence entraîne une diminution de la température de liquidus (-15°C environ) et par conséquent une augmentation de la viscosité au liquidus ($+200 \text{ Pa.s}$ environ).

Les verres précurseurs des exemples 5 à 15 présentent des valeurs de viscosité à haute température préférées ($< 1630^\circ\text{C}$).

30 Les verres précurseurs des exemples 16 à 20 présentent des valeurs de viscosité au liquidus préférées ($> 700 \text{ Pa.s}$).

Les exemples A à D (du tableau IV) sont des exemples comparatifs.

Dans l'exemple comparatif A, la teneur en SiO_2 est élevée (67,88 %). La viscosité à haute température est trop élevée. La fusion et l'affinage dudit verre précurseur seraient difficilement gérables.

5 Dans l'exemple comparatif B, les teneurs en SiO_2 et en BaO sont élevées (respectivement, 67,74 % et 4,25 %). La viscosité à haute température est trop élevée. La fusion et l'affinage dudit verre précurseur seraient difficilement gérables.

10 Dans l'exemple comparatif C, la teneur en MgO est trop élevée (1,74 %) et le rapport $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O}$ est supérieur à 0,9. En conséquence le CTE de la vitrocéramique est trop élevé. Ladite vitrocéramique ne conviendrait donc pas comme matériau constitutif de plaques de cuisson destinées à être utilisées avec un chauffage par induction (conventionnel).

15 Dans l'exemple comparatif D, la teneur en ZnO est trop élevée. En conséquence, la température du liquidus du verre précurseur est élevée et la viscosité au liquidus de celui-ci est trop faible.

Tableau IIIA

Exemples (% en masse)	1	2	3	4
SiO ₂	66,98	66,98	65,75	65,06
P ₂ O ₅	0,04	0,04	1,14	2,11
Al ₂ O ₃	18,92	18,86	19,64	18,81
Li ₂ O	2,53	2,48	2,82	2,66
MgO	1,34	1,34	0,30	0,33
ZnO	1,85	1,80	2,27	2,96
BaO	2,48	2,76	2,09	2,42
CaO	0,45	0,46	0,33	0,47
TiO ₂	2,73	2,89	2,93	2,79
ZrO ₂	1,44	1,18	1,19	1,12
Na ₂ O	0,61	0,60	0,88	0,66
K ₂ O	0,17	0,17	0,17	0,15
SnO ₂	0,28	0,29	0,30	0,28
Fe ₂ O ₃	0,13	0,10	0,12	0,12
V ₂ O ₅	0,03	0,03	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,03	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,81	0,85	0,45	0,50
Propriétés du verre précurseur				
T _(30Pa.s) (°C)	1623	1627	1628	1624
Résistivité à 30Pa.s (Ω.cm)	5,2	5,2	3,5	4,1
T _{liq} (°C)	1309-1334	1311-1328	1326-1339	1322-1339
Viscosité à T _{liq} (Pa.s)	810-1170	900-1170	740-900	750-970
Phase(s) cristalline(s) dévitrifiant à T _{liq}	spinelle + zircon	spinelle	spinelle	spinelle
Propriétés de la vitrocéramique				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	12,0	13,1	5,6	3,3
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	11,7	12,9	4,9	3,1
Y (%)	5,6	2,4	1,5	-
Diffusion (%)	0,5	0,4	0,6	-
T _{625nm} (%)	14,0	6,6	4,7	-
T _{950nm} (%)	67	66	65	-

Tableau IIIB

Exemples (% en masse)	5	6	7	8
SiO ₂	66,60	66,92	65,07	66,67
P ₂ O ₅	0,05	0,05	2,12	0,05
Al ₂ O ₃	19,95	18,83	18,69	18,53
Li ₂ O	2,89	2,59	2,61	2,75
MgO	0,95	0,45	0,45	0,44
ZnO	2,23	3,05	2,95	2,11
BaO	1,83	2,42	2,38	3,89
CaO	0,49	0,47	0,47	0,48
TiO ₂	2,70	2,67	2,66	2,61
ZrO ₂	1,46	1,26	1,29	1,25
Na ₂ O	0,23	0,65	0,66	0,60
K ₂ O	0,14	0,15	0,17	0,17
SnO ₂	0,29	0,28	0,29	0,29
Fe ₂ O ₃	0,12	0,15	0,13	0,10
V ₂ O ₅	0,04	0,04	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,03	0,02	0,02	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,51	0,54	0,54	0,60
Propriétés du verre précurseur				
T _(30Pa.s) (°C)	1621	1629	1625	1620
Résistivité à 30Pa.s (Ω.cm)	4,1	5	4,7	4,2
T _{liq} (°C)	1328-1353	1347-1363	1345-1361	1330-1346
Viscosité à T _{liq} (Pa.s)	590-860	540-690	520-660	630-800
Phase(s) cristalline(s) dévitrifiant à T _{liq}	mullite + spinelle	spinelle	spinelle	zircon
Propriétés de la vitrocéramique				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	4,9	4,7	3,7	7,2
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	3,2	4,0	3,4	6,2
Y (%)	-	5,3	1,2	-
Diffusion (%)	-	0,3	0,7	-
T _{625nm} (%)	-	13,8	3,9	-
T _{950nm} (%)	-	64	61	-

Tableau IIIC

Exemples (% en masse)	9	10	11	12
SiO ₂	66,77	66,92	66,88	65,67
P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,05	1,12
Al ₂ O ₃	18,43	18,44	18,93	19,62
Li ₂ O	2,77	2,30	2,62	2,83
MgO	0,53	1,15	0,34	0,33
ZnO	2,03	2,95	2,99	2,17
BaO	3,84	2,45	2,45	2,47
CaO	0,47	0,47	0,49	0,49
TiO ₂	2,62	2,80	2,84	2,89
ZrO ₂	1,26	1,21	1,13	1,16
Na ₂ O	0,61	0,66	0,66	0,61
K ₂ O	0,17	0,17	0,16	0,16
SnO ₂	0,29	0,28	0,29	0,29
Fe ₂ O ₃	0,10	0,11	0,11	0,12
V ₂ O ₅	0,04	0,03	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,03
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,62	0,84	0,51	0,47
Propriétés du verre précurseur				
T _(30Pa.s) (°C)	1627	1620	1626	1621
Résistivité à 30Pa.s (Ω.cm)	4,4	4,7	4,2	3,6
T _{liq} (°C)	1330-1346	1346-1365	1339-1353	1325-1342
Viscosité à T _{liq} (Pa.s)	640-820	470-620	590-720	680-880
Phase(s) cristalline(s) dévitrifiant à T _{liq}	zircon	spinelle	spinelle	spinelle
Propriétés de la vitrocéramique				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	7,3	10,3	4,3	4,5
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	6,4	10,1	3,5	3,5
Y (%)	-	-	2,8	1,7
Diffusion (%)	-	-	0,4	0,4
T _{625nm} (%)	-	-	7,9	5,2
T _{950nm} (%)	-	-	66	64

Tableau IIID

Exemples (% en masse)	13	14	15	16
SiO ₂	67,04	66,72	65,40	67,08
P ₂ O ₅	0,04	0,04	1,12	0,05
Al ₂ O ₃	18,48	19,54	20,54	19,15
Li ₂ O	2,33	2,46	2,88	2,44
MgO	0,98	1,21	0,39	1,19
ZnO	2,99	1,79	2,59	1,78
BaO	2,42	2,45	0,01	2,49
CaO	0,46	0,47	1,49	0,47
TiO ₂	2,57	2,91	2,93	2,95
ZrO ₂	1,42	1,20	1,34	1,19
Na ₂ O	0,65	0,60	0,63	0,59
K ₂ O	0,16	0,17	0,16	0,18
SnO ₂	0,29	0,28	0,30	0,28
Fe ₂ O ₃	0,12	0,11	0,15	0,11
V ₂ O ₅	0,03	0,03	0,04	0,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,03	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,77	0,79	0,50	0,80
Propriétés du verre précurseur				
T _(30Pa.s) (°C)	1620	1622	1612	1640
Résistivité à 30Pa.s (Ω.cm)	5,6	4,7	3,6	4,3
T _{liq} (°C)	1339-1353	1334-1346	1326-1342	1330-1352
Viscosité à T _{liq} (Pa.s)	570-670	670-790	600-760	730-1010
Phase(s) cristalline(s) dévitrifiant à T _{liq}	spinelle + zircon	mullite	spinelle	spinelle + mullite
Propriétés de la vitrocéramique				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	9,2	13,2	2,9	12,6
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	8,8	12,9	2,4	12,6
Y (%)	5,5	4,6	1,2	3,8
Diffusion (%)	0,4	0,6	1,2	0,6
T _{625nm} (%)	14,4	11,2	3,8	9,7
T _{950nm} (%)	65	68	62	67

Tableau IIIE

Exemples (% en masse)	17	18	19	20
SiO ₂	67,29	65,22	65,04	64,87
P ₂ O ₅	0,04	2,13	2,17	2,13
Al ₂ O ₃	18,98	19,52	19,36	19,45
Li ₂ O	2,45	2,80	2,78	2,80
MgO	1,20	0,32	0,32	0,33
ZnO	1,79	1,79	2,11	2,16
BaO	2,45	2,46	2,44	2,46
CaO	0,47	0,48	0,50	0,50
TiO ₂	2,92	2,87	2,88	2,89
ZrO ₂	1,20	1,18	1,15	1,15
Na ₂ O	0,60	0,60	0,61	0,62
K ₂ O	0,17	0,17	0,16	0,17
SnO ₂	0,28	0,29	0,29	0,30
Fe ₂ O ₃	0,11	0,11	0,13	0,11
V ₂ O ₅	0,03	0,04	0,04	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO+ 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,79	0,46	0,47	0,47
Propriétés du verre précurseur				
T _(30Pa.s) (°C)	1638	1640	1635	1631
Résistivité à 30Pa.s (Ω.cm)	-	3,9	4,2	4,2
T _{liq} (°C)	1330-1350	1294-1320	1309-1335	1311-1327
Viscosité à T _{liq} (Pa.s)	740-1000	1170-1770	860-1270	920-1180
Phase(s) cristalline(s) dévitrifiant à T _{liq}	spinelle	spinelle	spinelle	spinelle
Propriétés de la vitrocéramique				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	12,3	4,8	4,2	4,1
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	12,3	4,3	3,7	3,6
Y (%)	3,2	1,3	1,0	-
Diffusion (%)	0,6	0,8	0,7	-
T _{625nm} (%)	8,4	4,0	3,2	-
T _{950nm} (%)	64	64	61	-

Tableau IIIF

Exemples (% en masse)	21	22	23
SiO ₂	67,01	66,72	67,27
P ₂ O ₅	0,05	0,05	0,04
Al ₂ O ₃	18,88	18,40	18,50
Li ₂ O	2,68	2,60	2,30
MgO	0,31	0,46	0,71
ZnO	2,93	2,94	3,01
BaO	2,42	2,96	2,45
CaO	0,48	0,71	0,48
TiO ₂	2,69	2,65	2,77
ZrO ₂	1,29	1,25	1,19
Na ₂ O	0,64	0,65	0,67
K ₂ O	0,15	0,15	0,17
SnO ₂	0,28	0,28	0,28
Fe ₂ O ₃	0,13	0,12	0,11
V ₂ O ₅	0,04	0,04	0,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,48	0,63	0,70
Propriétés du verre précurseur			
T _(30Pa.s) (°C)	1637	1635	1640
Résistivité à 30Pa.s (Ω.cm)	3,9	3,6	5,4
T _{liq} (°C)	1347-1364	1346-1363	1339-1357
Viscosité à T _{liq} (Pa.s)	590-750	570-730	660-850
Phase(s) cristalline(s) dévitrifiant à T _{liq}	spinelle	spinelle	spinelle
Propriétés de la vitrocéramique			
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	3,4	5,6	8,1
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	2,6	4,8	7,8
Y (%)	4,6	2,1	-
Diffusion (%)	0,7	0,7	-
T _{625nm} (%)	12,3	6,4	-
T _{950nm} (%)	66	63	-

Tableau IV

Exemples comparatifs (% en masse)	A	B	C	D
SiO ₂	67,88	67,74	66,74	66,02
P ₂ O ₅	0,04	0,06	0,03	0,06
Al ₂ O ₃	19,00	18,46	19,08	19,40
Li ₂ O	2,27	2,47	2,32	2,80
MgO	0,90	0,24	1,74	0,31
ZnO	1,83	1,23	1,83	3,30
BaO	2,44	4,25	2,47	2,42
CaO	0,47	0,45	0,45	0,48
TiO ₂	2,73	2,80	2,91	2,83
ZrO ₂	1,26	1,11	1,21	1,04
Na ₂ O	0,59	0,57	0,60	0,68
K ₂ O	0,17	0,21	0,17	0,15
SnO ₂	0,27	0,27	0,29	0,29
Fe ₂ O ₃	0,10	0,07	0,11	0,15
V ₂ O ₅	0,03	0,05	0,03	0,04
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,03
(0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na ₂ O + 0,32 K ₂ O) / Li ₂ O	0,76	0,63	1,01	0,46
Propriétés du verre précurseur				
T _(30Pa.s) (°C)	1656	1681	1619	1600
Résistivité à 30Pa.s (Ω.cm)	5,5	5,4	5,6	4,4
T _{liq} (°C)	1361-1372	1296-1325	1328-1346	1362-1372
Viscosité à T _{liq} (Pa.s)	750-880	1700-2700	660-870	360-420
Phase(s) cristalline(s) dévitrifiant à T _{liq}	mullite	zircon + mullite	spinelle + mullite	spinelle
Propriétés de la vitrocéramique				
CTE _(25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	11,1	-	14,6	2,7
CTE _(25-450°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	10,8	-	14,4	1,3
Y (%)	7,9	-	1,9	0,9
Diffusion (%)	2,3	-	0,7	1,0
T _{625nm} (%)	17,4	-	5,3	2,8
T _{950nm} (%)	69	-	64	59

REVENDEICATIONS

1. Vitrocéramique transparente, du type alumino silicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale, dont la composition, exprimée en pourcentages en masse d'oxydes, renferme :
- 5
- 10 63 à 67,5 % de SiO_2 ,
 18 à 21 % d' Al_2O_3 ,
 2 à 2,9 % de Li_2O ,
 0 à 1,5 % de MgO ,
 1 à 3,2 % de ZnO ,
 0 à 4 % de BaO ,
 0 à 4 % de SrO ,
- 15 0 à 2 % de CaO ,
 2 à 5 % de TiO_2 ,
 0 à 3 % de ZrO_2 ,
 0 à 1 % de Na_2O ,
 0 à 1 % de K_2O ,
- 20 0 à 5 % de P_2O_5 ,
 avec $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,9$,
 éventuellement jusqu'à 2 % d'au moins un agent d'affinage, et
 éventuellement jusqu'à 2 % d'au moins un colorant.
- 25
2. Vitrocéramique selon la revendication 1, dont la composition renferme une teneur en Li_2O , inférieure ou égale à 2,85 %, ou supérieure ou égale à 2,20 %, très avantageusement de 2,20 à 2,85 %.
- 30 3. Vitrocéramique selon la revendication 1 ou 2, dont la composition renferme de 1 à 3 % de ZnO .

4. Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dont la composition renferme au moins 0,5 % de P_2O_5 , avantageusement de 1 à 3 % de P_2O_5 .
- 5 5. Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dont la composition ne renferme pas, à l'exception de traces inévitables, de P_2O_5 et renferme de 1 à 2,5 % de ZnO.
6. Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dont la composition est exempte, à l'exception de traces inévitables, de B_2O_3 .
- 10 7. Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dont la composition, exempte à l'exception de traces inévitables d' As_2O_3 et de Sb_2O_3 , renferme SnO_2 comme agent d'affinage, avantageusement de 0,05 à 0,6 % de SnO_2 , très avantageusement de 0,15 à 0,4 % de SnO_2 .
- 15 8. Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dont la composition renferme V_2O_5 à titre de colorant, seul ou en mélange avec au moins un autre colorant choisi parmi CoO, Cr_2O_3 et Fe_2O_3 .
- 20 9. Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, présentant un coefficient de dilatation thermique compris entre $\pm 14 \times 10^{-7} K^{-1}$, entre 25 et 450°C, et aussi, avantageusement, un coefficient de dilatation thermique compris entre $\pm 14 \times 10^{-7} K^{-1}$, entre 25 et 700°C.
- 25 10. Article constitué, au moins en partie, d'une vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, consistant notamment en une plaque de cuisson.
- 30 11. Verre d'aluminosilicate de lithium, précurseur d'une vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dont la composition permet d'obtenir une vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Verre selon la revendication 11, présentant une température au liquidus inférieure à 1400°C et une viscosité au liquidus de plus de 400 Pa.s ;
- 5 et/ou, avantageusement et,
une viscosité de 30 Pa.s à une température d'au maximum 1640°C ($T_{30\text{Pa.s}} \leq 1640^\circ\text{C}$).
13. Procédé d'élaboration d'un article selon la revendication 10,
10 comprenant successivement :
- la fusion d'une charge de matières premières vitrifiable, suivie de l'affinage du verre fondu obtenu ;
 - le refroidissement du verre fondu affiné obtenu et, simultanément, sa mise en forme à la forme désirée pour l'article visé ; et
 - 15 - un traitement thermique de céramisation dudit verre mis en forme ;
- caractérisé en ce que ladite charge a une composition qui permet d'obtenir une vitrocéramique présentant la composition massique énoncée dans l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- 20 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite charge de matières premières vitrifiable, exempte à l'exception de traces inévitables d'As₂O₃ et de Sb₂O₃, renferme SnO₂ comme agent d'affinage, avantageusement de 0,05 à 0,6 % de SnO₂.

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**

US 2013/164509 A1 (SIEBERS FRIEDRICH [DE]
ET AL) 27 juin 2013 (2013-06-27)

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

EP 1 114 803 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO
[JP]) 11 juillet 2001 (2001-07-11)

FR 2 964 378 A1 (SCHOTT AG [DE])
9 mars 2012 (2012-03-09)

FR 2 668 471 A1 (CORNING INC [US])
30 avril 1992 (1992-04-30)

DATABASE WPI

Week 200909

Thomson Scientific, London, GB;

AN 2009-E38156

XP002792479,

-& JP 2009 018986 A (NIPPON ELECTRIC GLASS

CO) 29 janvier 2009 (2009-01-29)

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

NEANT