(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 721 602**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **94 08127**

(51) Int Cl⁶ : C 04 B 33/34, C 03 C 8/00, 17/00

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 27.06.94.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 29.12.95 Bulletin 95/52.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *ITEM CENTRE (S.A.)* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Milan Pierre et Deous Gérard.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Office Méditerranéen de Brevets d'Invention et de Marques.

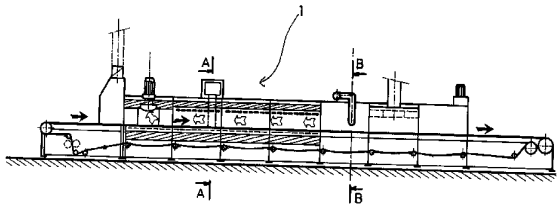
(54) Procédé de fabrication de céramiques avec élimination des métaux lourds.

(57) Procédé de fabrication de céramiques telles que porcelaines, faïences, vitréous, du type utilisant un four (1) dans lequel les étapes successives suivantes sont réalisées:

- une première cuisson d'obtention d'un biscuit,
- une trempe du biscuit dans l'émail,
- une deuxième cuisson d'émaillage du biscuit,
- une pose de décors sur le biscuit émaillé, et
- une troisième cuisson d'obtention de la céramique définitive.

De la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit émaillé recevant les décors lors de la troisième cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

Le procédé est particulièrement intéressant pour fabriquer de la porcelaine ornée de décors dits "petits feux.



FR 2 721 602 - A1

La présente invention a trait à un procédé de fabrication de céramiques, c'est-à-dire de tout produit d'origine minérale dont la fabrication est due à au moins une cuisson à haute température.

Ces céramiques sont généralement constituées de porcelaines, faïences, grès, vitréous, verres, etc. Elles peuvent être utilisées avec ou sans décoration d'ornementation.

Quel que soit le mode de réalisation des céramiques, on trouve très souvent, dans leur composition, des métaux lourds qui peuvent provenir de la pâte céramique utilisée, de l'émail vitrifiant les céramiques et/ou des décors qui viennent orner lesdites céramiques.

Jusqu'à présent toutes les couleurs vives de décoration (rouge, bleue, jaune...) sont le fait d'oxydes, de carbures, de nitrures, de borures, de siliciures etc. On trouve également des métaux tels que le plomb, le cadmium, dont l'usage est difficilement compatible avec les normes sanitaires régissant la teneur en métaux de l'émail et des décors utilisés dans les articles en contact avec la nourriture.

Néanmoins, les taux limites de dégagement de plomb sont de plus en plus sévères. Cette législation, entrée en vigueur dans les années 1960, a été durcie en 1971 avec un taux-limite de 7 microgrammes de plomb par millilitre (souvent exprimé en parts par million : ppm) pour tous les types de produits en céramiques.

En 1980, suite à des études médicales complémentaires et à des recommandations de l'Organisation Mondiale pour la Santé, cette limitation a été réduite à une fourchette de valeurs comprise entre 0,5 et 3 ppm en fonction de la catégorie des produits (pichets, tasses et chopes, grands produits creux, petits produits creux, produits plats).

Or, actuellement aux Etats-Unis, une loi californienne doit encore faire baisser très sensiblement les taux de plomb et d'autres métaux dans les céramiques. La nouvelle fourchette est comprise entre 0,023 et 0,226 ppm. Or ces nouvelles normes sont incompatibles avec les produits manufacturés actuels.

L'état de la technique peut être défini par le document EP-A-0.569.734 qui concerne un procédé pour la préparation de décorations avec des couleurs résistantes à la cuisson de la porcelaine et sur une composition de pigments utile à cela. La plupart des pigments n'ont pas des couleurs suffisamment stables

lors de la cuisson de la porcelaine. Il existe un besoin d'augmenter la stabilité des couleurs des pigments. Des pigments d'inclusion sur la base de sulfures et de sélénures de métaux lourds dans une enveloppe oxydée ou silicatée, en particulier du $ZrSiO_4$, donnent des décorations avec des couleurs résistantes à la cuisson de la porcelaine, quand sont ajoutés, dans la couche de décoration ou d'émail, des additifs, en tant que stabilisants des couleurs, choisi parmi des composés du Zn, en particulier du ZnO ou des plaques de verre frittées contenant du zinc, ou des composés du Cer (III) ou du Cer (IV), en particulier du CeO_2. La quantité introduite dans la couche de décoration est comprise, pour ZnO ou CeO_2, en général entre 5 et 50% en poids rapporté au pigment d'inclusion. La composition de pigment conforme à l'invention contient, outre le pigment d'inclusion, au moins un additif usuel de stabilisation des couleurs.

Ce document montre l'utilisation très importante qui est faite des métaux lourds dans les céramiques.

Ce procédé ne permet donc pas de résoudre les problèmes d'hygiène dus à la présence de métaux.

Une solution a été trouvée avec le document EP-A-0.452.065 qui propose une composition de vernis des porcelaines chinoises qui est essentiellement exempte de plomb et de cadmium et qui comprend de nombreux produits de substitution, tels que SiO_2 : 35 à 60%, Bi_2O_3 : 5 à 45%, Al_2O_3 : 5 à 20%, B_2O_3 : 1 à 15%, etc. Il existe certains autres ingrédients optionnels, et la substance BaO n'est pas en quantité supérieure à 2 %.

Pourtant, cette invention ne porte que sur la composition du vernis, ce qui limite d'autant son utilisation, qui reste impossible avec, par exemple, les céramiques non émaillées, les céramiques à décors petits feux.

Le procédé selon l'invention permet de diminuer très considérablement le taux de métaux.

Quel que soit le procédé de fabrication de céramiques, la cuisson d'obtention d'un biscuit peut être remplacée, si l'on chauffe moins, par l'obtention d'un dégourdi.

Un premier procédé de fabrication de céramiques telles que porcelaines, faïences, vitréous, du type utilisant un four dans lequel les étapes successives suivantes sont réalisées :

- une première cuisson d'obtention d'un biscuit,

- une trempe du biscuit dans l'émail, et
- une seconde cuisson d'émaillage du biscuit,

le procédé est caractérisé par le fait que de la vapeur est envoyée sur le biscuit trempé lors de la seconde cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

Selon un deuxième mode d'utilisation, le procédé de fabrication de céramiques telles que porcelaines, faïences, vitréous, du type utilisant un four dans lequel les étapes successives suivantes sont réalisées:

- une première cuisson d'obtention d'un biscuit,
- une trempe du biscuit dans l'émail,
- une deuxième cuisson d'émaillage du biscuit,
- une pose de décors sur le biscuit émaillé, et
- une troisième cuisson, ou plus, en fonction des coloris des décors, d'obtention de la céramique définitive,

ledit procédé est caractérisé par le fait que de la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit émaillé recevant les décors lors de la troisième cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

Selon un troisième mode d'utilisation, le procédé de fabrication de céramiques telles que porcelaines, faïences, vitréous, du type utilisant un four dans lequel les étapes successives suivantes sont réalisées :

- une première cuisson d'obtention d'un biscuit ou dégourdi,
- une pose de décors sur le biscuit ou dégourdi,
- une trempe du biscuit ou dégourdi décoré dans l'émail, et
- une seconde cuisson d'émaillage du biscuit ou dégourdi trempé et décoré,

ledit procédé est caractérisé par le fait que de la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit ou dégourdi trempé lors de la seconde cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

Dans le but de perfectionner les deuxième et troisième procédés, de la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit trempé lors de la seconde cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin

de faciliter leur élimination.

Selon un quatrième mode d'initialisation, le procédé de fabrication d'objets tels que du verre, du type utilisant un four dans lequel les objets revêtus de décors sont cuits, est caractérisé par le fait que de la vapeur d'eau est envoyée sur les objets décorés lors de la cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

Quel que soit le procédé utilisé, la vapeur d'eau est appliquée de façon homogène sous la forme d'un rideau de vapeur d'eau. Le rideau de vapeur d'eau est appliqué horizontalement.

La vapeur d'eau est issue d'eau pure traitée à environ 200 degrés Celsius (°C) et sous une pression de 1 bar.

Avant chaque injection de vapeur d'eau, un injecteur-accélérateur permet d'aérer et d'oxygéner les céramiques, ou tout autre objet revêtu de décors cuits, à une température de sensiblement 500°C.

L'injecteur-accélérateur produit un rideau d'air appliqué de façon homogène et verticalement du bas vers le haut.

Le four utilisé est un four électrique, c'est-à-dire sans produit de combustion.

Le procédé peut être utilisé pour les tôles émaillées.

Les dessins ci-joints sont donnés à titre d'exemples indicatifs et non limitatifs. Ils représentent un mode de réalisation préféré selon l'invention. Ils permettront de comprendre aisément l'invention.

La figure 1 représente une vue latérale en coupe selon C-C de la figure 2 d'un four permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

La figure 2 représente une vue de dessus du four selon l'invention.

La figure 3 représente une coupe transversale selon A-A de la figure 1 réalisée au niveau de l'injecteur-accélérateur.

Enfin, la figure 4 représente une coupe transversale selon B-B de la figure 1 réalisée au niveau de l'injecteur de vapeur d'eau.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de céramiques. Tout type de céramique peut être fabriqué tel que porcelaines, faïences, vitréous, grès.

Ce procédé utilise un four 1 qui est bien représenté sur les figures 1 et 2.

Sur ces figures, il s'agit d'un four tunnel 1 permettant la fabrication en continu des céramiques, du fait de l'utilisation d'un tapis roulant 4 monté mobile, selon F1, sur un ensemble de rouleaux 16, 17 et 18. Le courant d'air de cuisson est un flux qui se déplace selon F2, à l'encontre du mouvement selon F1 du tapis roulant 4. Afin que ce flux d'air de cuisson soit toujours présent, un ensemble d'éléments, tels que hottes aspirantes 7, turbines 6 et ventilateurs 3, sont présents.

Néanmoins, n'importe quel autre type de four pourrait être utilisé pour un fonctionnement continu ou discontinu du procédé de fabrication.

Quel que soit le mode de réalisation du four 1, quel que soit le procédé de réalisation du four 1 et quel que soit le procédé de fabrication utilisé, le but essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'élimination des métaux lourds dont la présence, dans les céramiques, est impropre à la consommation humaine.

Ainsi les céramiques forment l'ensemble des pièces des vaisseliers, des pichets d'eau, des verres, etc. qui sont en contact avec la nourriture.

La présence trop importante de métaux lourds, tels que plomb, cadmium, ne correspond pas aux dernières normes édictées par les lois ni à la sensibilité actuelle du public, qui est porté vers l'écologie.

Dans un premier mode de réalisation, on réalise dans le four 1 une première cuisson permettant d'obtenir un biscuit ou dégourdi. En fonction de la nature de la céramique (porcelaines, faïences, vitréous etc.), la température de cuisson varie. Le biscuit est ensuite trempé dans l'émail afin de rendre sa surface le plus uniforme possible. On procède ensuite à une seconde cuisson permettant l'émaillage du biscuit et ainsi la réalisation de la céramique définitive. L'invention consiste essentiellement à envoyer de la vapeur d'eau sur le biscuit trempé lors de la seconde cuisson. La vapeur d'eau a pour fonction de se lier aux métaux lourds qui sont situés à la surface lors de la cuisson. Cette liaison va permettre l'élimination des métaux lourds sous forme d'oxydes ou autres.

Ce premier procédé permet donc l'élimination des métaux lourds présents dans la matière d'origine permettant de réaliser les céramiques. Le produit ainsi obtenu comporte en son sein des métaux lourds mais qui ne seront pas en contact avec les aliments. La partie superficielle, quant à elle, est caractérisée par l'absence de ces métaux lourds, ce qui va rendre la céramique propre à une utilisation comme support d'alimentation.

Néanmoins, et c'est souvent le cas pour les porcelainiers, le biscuit émaillé est généralement recouvert partiellement de couleurs afin d'égayer sa présentation et d'attirer l'oeil, il s'agit du deuxième procédé. Deux types essentiels de décors sont possibles. Dans un premier cas, il s'agit de décors sur l'émail dits décors "petits feux" dont la fixation sur les céramiques se fait simplement par une chauffe à température peu importante, ceci permet l'incrustation du décor. Dans le second cas, il s'agit de décors dans l'émail dits décors "grands feux" pour lesquels la cuisson est plus importante. L'émail va donc venir recouvrir les décors qui ne seront plus en contact avec l'extérieur.

En ce qui concerne les décors "petits feux", il faudra traiter les céramiques ainsi fabriquées avec le procédé afin d'éliminer les métaux lourds, d'une part, provenant de l'émail et/ou des céramiques, et d'autre part, des décors "petits feux" présents à la surface.

En ce qui concerne les décors "grand feux", le procédé va permettre l'élimination des métaux lourds provenant de l'émail et/ou des céramiques. Les métaux lourds provenant des décors "grands feux" sont inaccessibles ou pas selon l'épaisseur de la couche d'émail.

Que le décor soit un décor "petits feux" ou grands feux", le procédé de fabrication est quasiment identique au procédé de fabrication de céramiques sans décor, à la seule exception que la deuxième cuisson d'émaillage du biscuit est suivie d'une pose de décor sur le biscuit émaillé, et enfin, d'une troisième cuisson d'obtention de la céramique, cette troisième cuisson en fonction de la température qui va être appliquée à la céramique créant des décors "petits feux" ou "grands feux".

Dans ce cas, la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit émaillé recevant les décors lors de la troisième cuisson l'eau ayant pour fonction à nouveau de se lier au métaux lourds situés

à la surface lors de cette cuisson, ce qui va faciliter l'élimination desdits métaux lourds.

Le troisième procédé est sur le même principe que les deux procédés précédents. Il consiste cependant à tremper le biscuit dans l'émail, une fois que le décor a été apposé sur ledit biscuit. Il y a donc deux cuissons successives qui encadrent la pose du décor.

C'est lors de la seconde cuisson que la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit décoré pour faire son office.

Bien entendu, dans ces deux derniers procédés, on pourrait cumuler l'injection de vapeur d'eau au niveau de la deuxième et de la troisième cuisson.

Un quatrième procédé est possible dont l'application est spécifique à tout objet décoré dont on veut retirer les métaux lourds qui sont présents dans les décors. C'est le cas pour tous les objets en verre.

C'est lors de la cuisson de l'objet décoré que la vapeur d'eau est envoyée pour évacuer lesdits métaux lourds.

Pour que cette élimination de métaux lourds soit uniforme, il convient que la vapeur d'eau soit appliquée de façon homogène sous le forme d'un rideau de vapeur d'eau. Comme on le voit bien à la figure 4, la vapeur d'eau est conduite à l'intérieur du four 1 par l'intermédiaire de deux conduites d'amenée 10 qui éjectent horizontalement, de part et d'autre des cloisons 11 du four 1, ladite vapeur par des ouvertures 19 et selon la flèche F4. Le rideau de vapeur d'eau est donc complexe puisqu'un effet de "cisaillement" lui est appliqué. Cet effet permet de créer un nuage de vapeur d'eau.

Pour que le procédé soit des plus efficaces, il convient d'utiliser de l'eau pure qui va être traitée à environ 200 degrés Celsius (°C) et sous une pression de 1 Bar. Cette vapeur d'eau est produite par un injecteur de vapeur d'eau 5 qui possède des moyens de chauffage de l'eau pure à traiter. En fait, et comme on le voit sur la figure 2, il existe une alimentation 8 qui fournit l'eau à un générateur de vapeur d'eau 9, l'ensemble formant l'injecteur 5.

Avant chaque injection de vapeur d'eau, un injecteur-accélérateur 2 permet d'aérer et d'oxygéner les céramiques à une température de sensiblement 500°C.

Cet injecteur-accélérateur 2 produit un rideau d'air appliqué de façon homogène afin d'obtenir des produits finaux de céramiques tous semblables en qualité. Ce rideau d'air chaud est réalisé par l'intermédiaire de l'action conjuguée d'un ventilateur 12 et d'une résistance de chauffage 13. L'air provenant du ventilateur 12 selon F5 est réchauffé au contact de la résistance 13, puis une conduite d'amenée 14 de l'air chaud aboutit à des ouvertures 15, où l'air est expulsé verticalement vers le haut, selon F3, pour créer le rideau d'air chaud.

Dans un mode préférentiel de réalisation, le four 1 utilisé est un four électrique, c'est-à-dire qu'aucun produit de combustion ne va venir perturber le court du procédé de fabrication de céramique.

Le procédé peut également être utilisé pour des tôles émaillées ou tout autre produit tel que du verre subissant une cuisson dont les caractéristiques contiennent des métaux lourds que l'on veut éliminer.

REFERENCES

1. Four
2. Injecteur-accélérateur
3. Ventilateur
4. Chemin de roulement ou tapis roulant
5. Injecteur de vapeur d'eau
6. Turbine
7. Hottes aspirantes
8. Alimentation en eau de l'injecteur 5
9. Générateur de vapeur d'eau de l'injecteur 5
10. Conduites d'amenée de la vapeur d'eau
11. Cloisons du four
12. Ventilateur de l'injecteur-accélérateur 2
13. Résistance de chauffage de l'injecteur-accélérateur 2
14. Conduite d'amenée de l'air chaud
15. Orifices d'expulsion de l'air chaud
16, 17 et 18. Rouleaux du tapis roulant 4
19. Orifice d'expulsion de la vapeur d'eau

F1. Sens de déplacement des céramiques
F2. Sens de déplacement de la chaleur de cuisson
F3. Mouvement de l'air chaud
F4. Mouvement de la vapeur d'eau
F5. Mouvement de l'air provenant du ventilateur 12.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de céramiques telles que porcelaines, faïences, vitréous, du type utilisant un four (1) dans lequel les étapes successives suivantes sont réalisées :

- une première cuisson d'obtention d'un biscuit ou dégourdi,
- une trempe du biscuit ou du dégourdi dans l'émail, et
- une seconde cuisson d'émaillage du biscuit ou dégourdi,

le procédé est caractérisé par le fait

que de la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit ou dégourdi trempé lors de la seconde cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

2. Procédé de fabrication de céramiques telles que porcelaines, faïences, vitréous, du type utilisant un four (1) dans lequel les étapes successives suivantes sont réalisées :

- une première cuisson d'obtention d'un biscuit ou dégourdi,
- une trempe du biscuit ou dégourdi dans l'émail,
- une deuxième cuisson d'émaillage du biscuit ou dégourdi,
- une pose de décors sur le biscuit ou dégourdi émaillé, et
- une troisième cuisson ou plus, en fonction des coloris des décors, d'obtention de la céramique définitive,

ledit procédé est caractérisé par le fait

que de la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit ou dégourdi émaillé recevant les décors lors de la troisième cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

3. Procédé de fabrication de céramiques telles que porcelaines, faïences, vitréous, du type utilisant un four (1) dans lequel les étapes successives suivantes sont réalisées:

- une première cuisson d'obtention d'un biscuit ou dégourdi,
- une pose de décors sur le biscuit ou dégourdi,
- une trempe du biscuit ou dégourdi décoré dans l'émail, et
- une seconde cuisson d'émaillage du biscuit ou dégourdi trempé et décoré,

le procédé est caractérisé par le fait

que de la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit ou dégourdi trempé et décoré lors de la seconde cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 ou 3, caractérisé par le fait

que la vapeur d'eau est envoyée sur le biscuit ou dégourdi lors de la seconde cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

5. Procédé de fabrication d'objets tels que du verre, du type utilisant un four (1) dans lequel les objets revêtus de décors sont cuits, caractérisé par le fait

que de la vapeur d'eau est envoyée sur les objets décorés lors de la cuisson, l'eau ayant pour fonction de se lier aux métaux lourds, situés à la surface lors de cette cuisson, afin de faciliter leur élimination.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait

que la vapeur d'eau est appliquée de façon homogène sous la forme d'un rideau de vapeur d'eau.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que le rideau de vapeur d'eau est appliqué horizontalement.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait

que la vapeur d'eau est issue d'eau pure traitée à environ 200 degrés Celsius (°C) et sous une pression de 1 bar.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait

qu'avant chaque injection de vapeur d'eau, un injecteur-accélérateur (2) permet d'aérer et d'oxygéner les céramiques, ou tout autre objet revêtu de décors cuits, à une température de sensiblement 500°C.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'injecteur-accélérateur (2) produit un rideau d'air appliqué de façon homogène et verticalement du bas vers le haut.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3 ou 5, caractérisé par le fait

que le four (1) utilisé est un four électrique , c'est-à-dire sans produits de combustion.

12. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le procédé est utilisé pour les tôles émaillées.

PL. 1/3

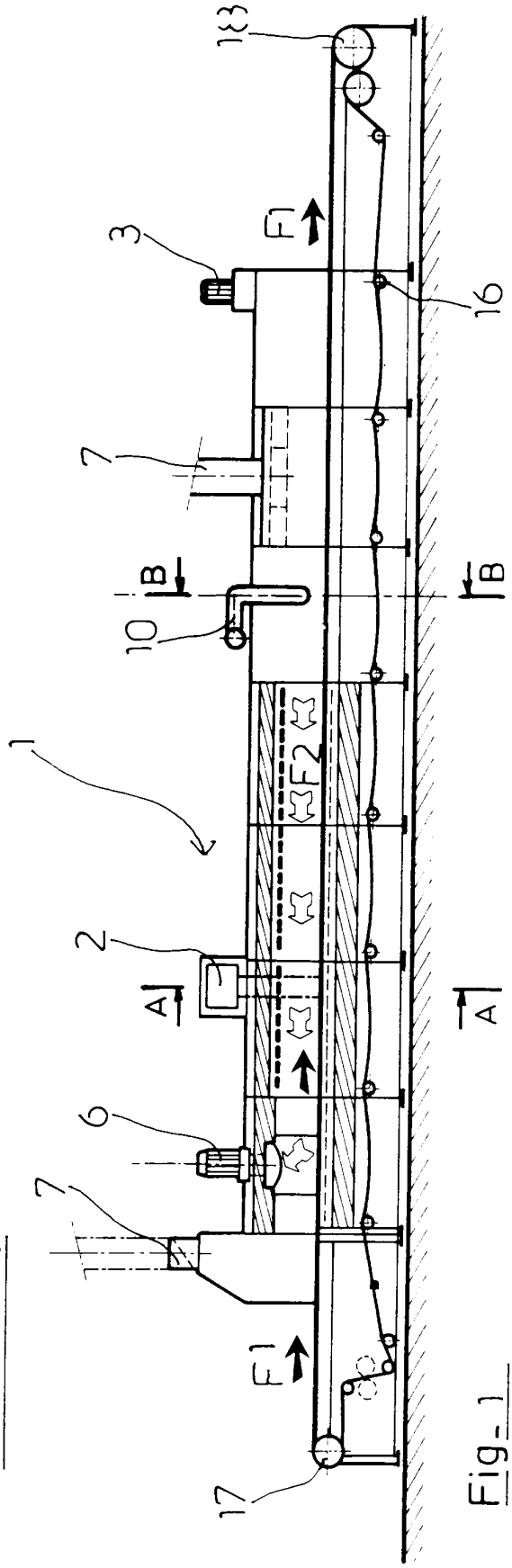


Fig_1

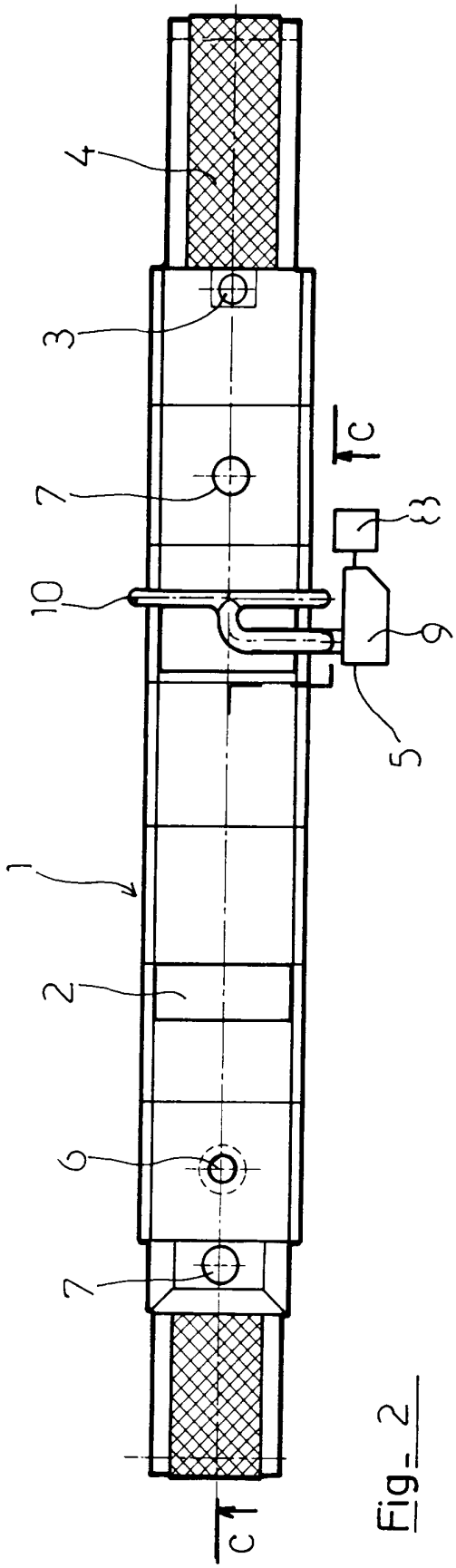


Fig_2

COUPE CC

PL. 2/3

COUPE AA

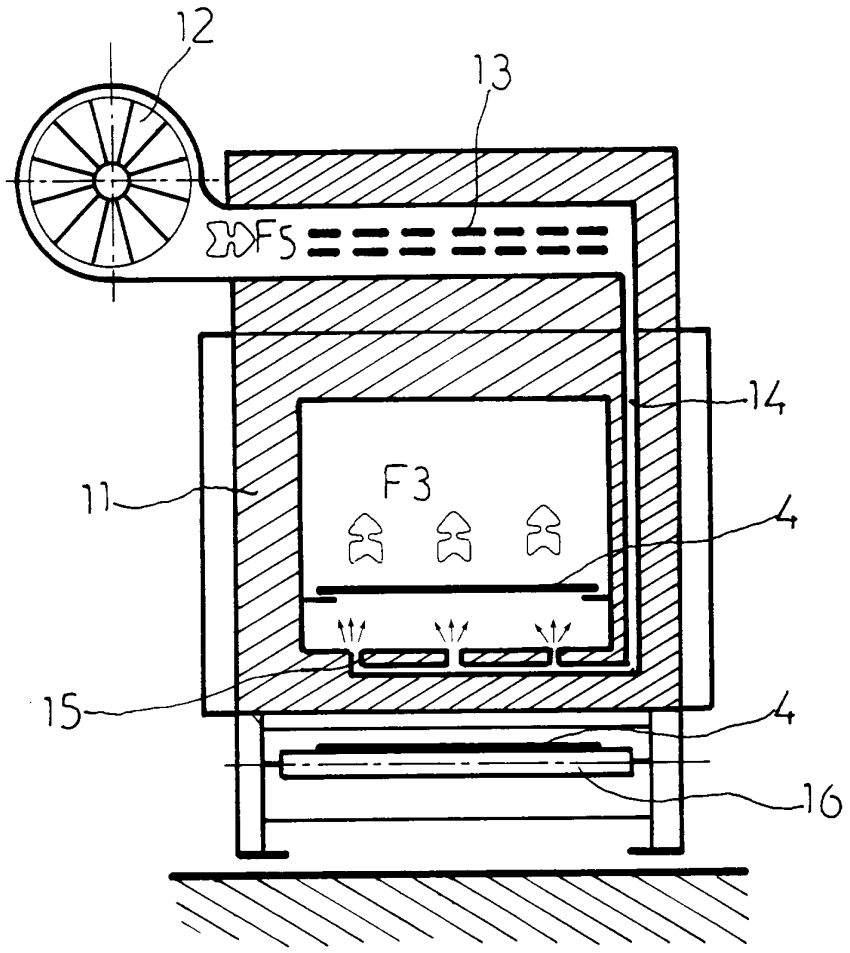


Fig. 3

PL. 3/3

COUPE BB

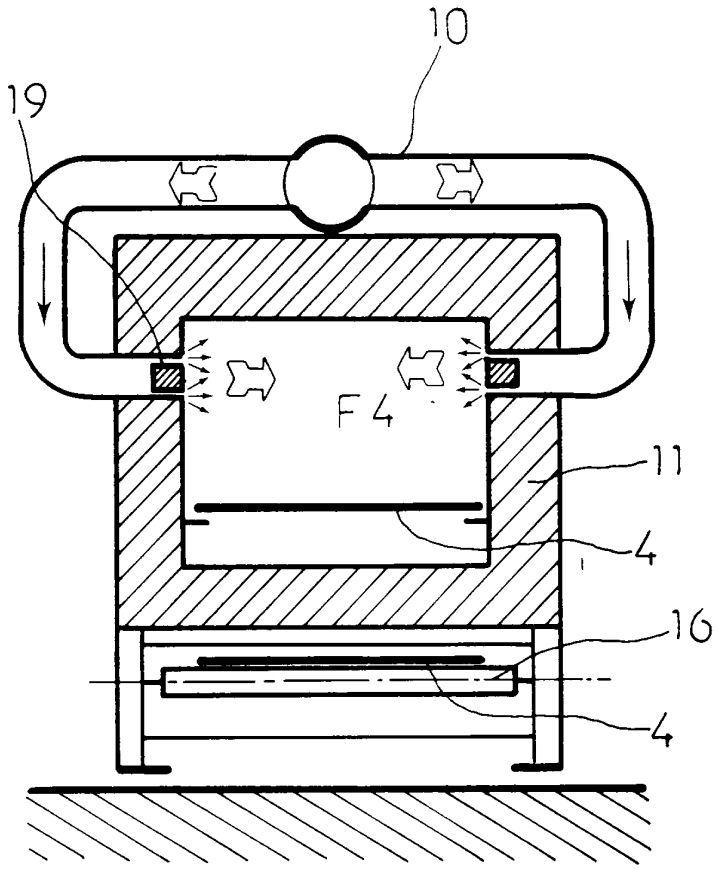


Fig. 4