

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 août 2014 (14.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/122409 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C03C 3/093 (2006.01) C03C 17/04 (2006.01)
C03C 8/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050242
- (22) Date de dépôt international :
10 février 2014 (10.02.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1351116 11 février 2013 (11.02.2013) FR
- (71) Déposant : EUROKERA S.N.C. [FR/FR]; 1 Avenue du Général de Gaulle, CHIERRY, F-02400 Chateau Thierry (FR).
- (72) Inventeurs : LECOMTE, Emmanuel; 31 rue Jean Eschard, F-02400 Nesles La Montagne (FR). ROUILLON, Marie-Hélène; 3 Avenue de Paris, F-02400 Chateau-Thierry (FR). FAILLAT, Caroline; 3 Chemin de Givry, F-02400 Belleau (FR). VILATO, Pablo; 16 ter rue du Moulin-Vert, F-75014 Paris (FR). BARET, Bertrand; 126 Rue Carnot, F-95360 Montmagny (FR).
- (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; Département Propriété Industrielle, 39 Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : GLASS-CERAMIC ITEM AND ENAMEL SUITABLE FOR COATING SAME

(54) Titre : ARTICLE VITROCERAMIQUE ET EMAIL ADAPTE POUR SON REVETEMENT

(57) Abstract : The present invention relates to a glass-ceramic item that is at least partially coated with at least one layer of enamel formed by a glass frit having the following composition, the proportions being given as weight percentages: SiO₂ 50% - 66%, preferably 50% < SiO₂ < 65%; MgO 3% - 8%, preferably 3% - 6%; Na₂O 7% - 15%; K₂O < 3%; Li₂O < 3%, in particular < 2%; CaO < 1%; BaO > 0% - 15%, preferably 5% - 15%; Al₂O₃ 3% - 20%, preferably 3% < Al₂O₃ < 20%; ZrO₂ 0% - 4%, preferably 0% < ZrO₂ < 4%, in particular 0.5% - 2%; ZnO > 0% - 5%; B₂O₃ > 0% - 6%, preferably 0% < B₂O₃ ≤ 5%; the sum of the alkaline earth oxides CaO + BaO being of 8% to 15%, and, in addition, the sum of the alkaline oxides Na₂O + K₂O + Li₂O being of 7% to 20%. The invention also relates to the reinforced glass-ceramic items obtained.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un article vitrocéramique au moins en partie revêtu d'au moins une couche d'un émail formé d'une fritte de verre de composition suivante, les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux: SiO₂ 50 - 66% et de préférence 50 < SiO₂ < 65% MgO 3 - 8% et de préférence 3 - 6% Na₂O 7 - 15% K₂O < 3% Li₂O < 3%, notamment < 2% CaO < 1% BaO > 0 - 15% et de préférence 5 - 15% Al₂O₃ 3 - 20% et de préférence 3 < Al₂O₃ < 20% ZrO₂ 0 - 4%, de préférence 0 < ZrO₂ < 4%, notamment 0.5 - 2% ZnO > 0 - 5% B₂O₃ > 0 - 6 % et de préférence 0 < B₂O₃ ≤ 5% la somme des oxydes alcalinoterreux CaO + BaO étant en outre comprise entre 8 et 15 %, et la somme des oxydes alcalins Na₂O + K₂O + Li₂O étant en outre comprise entre 7 et 20 %. L'invention concerne également les vitrocéramiques renforcées obtenues.



WO 2014/122409 A1

**ARTICLE VITROCERAMIQUE ET EMAIL ADAPTE
POUR SON REVETEMENT**

5

La présente invention concerne un article (substrat, produit) en vitrocéramique, en particulier une plaque vitrocéramique, destiné(e) par exemple à couvrir ou recevoir des éléments de chauffage, comme par exemple une plaque de cuisson, ou une porte de four, ou un insert de cheminée, ou un pare-feu, etc, un procédé d'obtention dudit article, et une nouvelle composition d'émail adaptée pour son revêtement.

15 Les ventes d'articles tels que des plaques de cuisson en vitrocéramique sont en augmentation constante depuis plusieurs années. Ce succès s'explique notamment par l'aspect attractif de ces plaques et par leur facilité de nettoyage.

Rappelons qu'une vitrocéramique est à l'origine un verre, dit verre précurseur (ou 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.

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 : 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 chauffage sous-jacents au repos et suffisamment élevée pour que, selon les cas (chauffage radiant, chauffage par induction, etc), l'utilisateur puisse détecter visuellement les éléments de chauffage en état de marche dans un but de sécurité et/ou puisse lire le cas

30

échéant les afficheurs ; elle doit également présenter une transmission élevée dans les longueurs d'onde du domaine de l'infrarouge dans le cas notamment des plaques à foyers radiants.

Les plaques vitrocéramiques doivent également présenter une résistance
5 mécanique suffisante telle qu'exigée dans leur domaine d'utilisation (par exemple selon la norme EN 60335-2-6 pour les plaques de cuisson dans le domaine de l'électroménager). En particulier pour pouvoir être utilisées comme plaques de cuisson, les plaques vitrocéramiques doivent présenter une résistance suffisante à la pression et aux chocs pouvant survenir (support et chute d'ustensiles, etc.).
10 Généralement, les plaques vitrocéramiques seules ont une résistance mécanique se traduisant notamment par un facteur d'échelle (défini ultérieurement) compris entre 150 et 180 MPa.

Les principales plaques actuelles sont de couleur sombre, en particulier noires, mais il existe également des plaques d'aspect plus clair (en particulier
15 blanches, présentant par exemple un flou d'au moins 50% comme décrit dans le brevet FR2766816), voire des plaques transparentes munies de revêtements opacifiants. Parmi les revêtements (fonctionnels et/ou décoratifs) connus pour les plaques vitrocéramiques, on trouve traditionnellement les émaux, à base de fritte de verre et de pigments, et certaines peintures résistant à haute température, à
20 base par exemple de résines alkydes. Les émaux présentent notamment l'avantage de pouvoir être déposés sur le verre précurseur (ou verre-mère ou green-glass) avant céramisation et de pouvoir être cuits lors de la céramisation, et présentent également l'avantage de pouvoir résister à des hautes températures (permettant l'usage de différents moyens de chauffage pour la plaque) ;
25 cependant ils présentent l'inconvénient de n'autoriser généralement qu'un dépôt unique (pas de superposition d'email possible) à faible épaisseur sous peine notamment de s'écailler et d'endommager mécaniquement la plaque vitrocéramique. La peinture, quant à elle, peut s'appliquer en plusieurs couches si
30 nécessite une cuisson supplémentaire, et reste limitée aux plaques pour foyers à induction (fonctionnant à plus basse température).

Des plaques vitrocéramiques ont également été proposées avec des revêtements à base de couches réfléchissantes déposées par pulvérisation

cathodique magnétron, ou à base de mélanges vitrifiables incorporant des pigments à effets (paillettes d'oxyde d'aluminium ou de mica revêtues par des oxydes métalliques) ; cependant, les revêtements à base de couches déposées par magnétron sont plus onéreux car ils nécessitent une installation spécifique, sont généralement limités aux plaques pour foyers à induction, et leur fabrication, effectuée en reprise après céramisation, est plus complexe ou délicate ; quant aux revêtements à base de mélange vitrifiable avec pigments à effets, ils présentent les mêmes inconvénients que les émaux déjà évoqués.

Plus récemment, on a cherché à mettre au point de nouveaux émaux permettant de minimiser l'impact de l'émail sur la résistance mécanique de l'ensemble émail cuit/vitrocéramique, par exemple des compositions adaptées aux plaques vitrocéramiques sombres les plus répandues dites 'affinées à l'arsenic' (c'est-à-dire obtenues à partir d'un verre mère comprenant de l'oxyde d'arsenic à des taux par exemple de l'ordre de 0.5 % à 1.5% en poids), les compositions développées étant en particulier à base d'une fritte de verre formée de SiO_2 (présent par exemple à 60.5% en poids de la fritte), de MgO (présent par exemple à 4% en poids), de Na_2O (présent par exemple à 9.5% en poids), de Li_2O (par exemple à 5% en poids), de BaO (par exemple à 10% en poids), de ZrO_2 (par exemple à 2% en poids), de ZnO (par exemple à 4% en poids) et de B_2O_3 (par exemple à 5% en poids). Cependant, ces compositions ne conviennent pas à toutes les applications, ces compositions étant par exemple utilisées essentiellement en face inférieure des plaques de cuisson du fait de leur faible résistance à l'arrachement. De plus, les nouvelles formulations de substrats vitrocéramiques, développées pour permettre un affinage sans arsenic (avec notamment un taux d'oxyde d'arsenic nul ou inférieur à 0.1%, l'arsenic pouvant poser des problèmes en terme d'hygiène et de sécurité), ont entraîné une modification de l'interaction avec l'émail cuit, fragilisant beaucoup plus l'ensemble émail cuit/vitrocéramique, et nécessitant la mise au point d'autres solutions/formulations plus adaptées.

Le but de la présente invention a été de fournir de nouveaux articles vitrocéramiques (tels que des plaques) améliorés, en particulier de mettre au point un émail plus adapté pour le revêtement de différentes vitrocéramiques, cet émail fragilisant le moins possible la vitrocéramique, en particulier pour les

nouveaux substrats vitrocéramiques affinés sans arsenic, tout en présentant une résistance à l'arrachement améliorée.

La présente invention concerne ainsi un nouvel article (ou substrat), tel qu'une plaque, vitrocéramique et un nouvel émail pour vitrocéramiques, ledit article étant au moins en partie revêtu d'au moins une couche dudit émail, cet émail comprenant une (ou étant formé d'une ou à partir d'une) fritte de verre de composition (pondérale) suivante, les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux (composition exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes ou encore pourcentages en poids, sur la base des oxydes, les constituants étant communément sous cette forme dans les compositions d'émail) :

	SiO ₂	50 - 66% et de préférence 50 < SiO ₂ ≤ 65%
	MgO	3 - 8% et de préférence 3 - 6%
	Na ₂ O	7 - 15%
15	K ₂ O	≤ 3%
	Li ₂ O	≤ 3%, notamment ≤ 2%
	CaO	≤ 1%
	BaO	> 0 - 15% et de préférence 5 - 15%
	Al ₂ O ₃	3 - 20% et de préférence 3 < Al ₂ O ₃ < 20%
20	ZrO ₂	0 - 4%, de préférence 0 < ZrO ₂ < 4%, notamment 0.5 - 2%.
	ZnO	> 0 - 5%
	B ₂ O ₃	> 0 - 6 % et de préférence 0 < B ₂ O ₃ ≤ 5%

la somme des oxydes alcalinoterreux CaO + BaO étant en outre comprise entre 8 et 15 %, et de préférence entre 8 et 12 %, et la somme des oxydes alcalins Na₂O + K₂O + Li₂O étant en outre comprise entre 7 et 20%, notamment entre 7 et 15 %.

De préférence, l'article en vitrocéramique selon l'invention est une plaque vitrocéramique, destinée par exemple à couvrir ou recevoir au moins un élément de chauffage, en particulier destinée à servir de plaque de cuisson ou de paroi (en particulier porte ou partie de porte) de four ou d'insert de cheminée ou encore de pare-feu.

La présente invention concerne à la fois le verre (minéral) de composition ci-avant définie, utilisé pour la fritte et permettant l'élaboration de l'émail et de l'article améliorés selon l'invention, l'émail ainsi élaboré, de composition

renfermant (initialement) les particules (ou fritte) dudit verre, ainsi que sous sa forme obtenue par cuisson de la dite composition, et l'article en vitrocéramique revêtu (le plus souvent sur une partie ou la totalité d'une face) dudit émail.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un article, en particulier d'une plaque selon l'invention, dans lequel on applique, par exemple par sérigraphie ou jet d'émail, la composition précédente sur l'article de verre précurseur (ou verre-mère ou green glass) avant céramisation, ladite composition étant cuite pendant le cycle de céramisation et/ou dans lequel on applique, par exemple par sérigraphie ou jet d'émail, la composition précédente sur l'article vitrocéramique après céramisation, puis on cuit ladite composition.

Avantageusement, l'article, en particulier la plaque, vitrocéramique revêtue de l'émail selon l'invention présente une résistance à la rupture au moins de même ordre que celle des plaques émaillées traditionnelles dans le cas des vitrocéramiques traditionnelles affinées à l'arsenic (c'est-à-dire de (verre mère de) composition comprenant de l'ordre de 0.5 % à 1.5% en poids d'oxyde d'arsenic, ou même de composition comprenant de 0.2 % à 1.5% en poids d'oxyde d'arsenic), et une résistance à la rupture significativement améliorée par rapport à celle des plaques émaillées dans le cas des vitrocéramiques affinées sans arsenic (c'est-à-dire de (verre mère de) composition comprenant moins de 0.2% en poids, de préférence moins de 0.1% en poids, notamment un taux inférieur ou égal à 0.05% en poids, d'oxyde d'arsenic). La résistance à la rupture est mesurée à l'aide d'un test de flexion anneau sur tripode, sur un échantillon de plaque émaillée de dimensions de l'ordre de 70 mm X 70 mm (l'épaisseur de la plaque étant généralement en outre de l'ordre de 4 mm), la face émaillée étant mise en extension. L'échantillon repose sur 3 billes de 9.5 mm de diamètre chacune positionnées au sommet d'un triangle équilatéral inscrit dans un cercle de 40 mm de diamètre. Une force est appliquée en appuyant au centre (la contrainte étant isotrope sous cette zone) de l'échantillon avec un anneau de 10 mm de diamètre. La vitesse d'avancée de l'anneau est de l'ordre de 5 mm/min. Les résultats sont interprétés à l'aide du modèle de Weibull décrit dans l'article suivant : « A statistical distribution of strength of Materials », Royal Swedish Institute For Engineering Research, W. Weibull, Stockholm 1939, 1-45. La donnée obtenue révélatrice de la contrainte moyenne à rupture est la donnée

appelée « facteur d'échelle », exprimé en MPa (ce facteur d'échelle étant en d'autres termes le résultat du dépouillement par la méthode Weibull des mesures de module de rupture en flexion (MOR)).

5 Ainsi, l'article, en particulier la plaque, vitrocéramique revêtu de l'émail selon l'invention présente avantageusement (notamment pour la zone traitée) un facteur d'échelle, obtenu selon le modèle de Weibull après test en flexion, d'au moins 80 MPa, ledit facteur pouvant aller jusqu'à 130 MPa au moins, dans le cas où la vitrocéramique utilisée est affinée sans arsenic, le facteur d'échelle obtenu pour une même vitrocéramique revêtue cette fois d'un émail traditionnel étant
10 généralement bien inférieur (en particulier n'excédant pas 60 MPa). On observe ainsi que les vitrocéramiques obtenues dans la présente invention sont bien moins fragilisées par rapport à celles traitées par des émaux traditionnels.

En outre, l'article vitrocéramique revêtu de l'émail selon l'invention présente avantageusement une résistance à l'arrachement améliorée, en
15 particulier par rapport aux articles vitrocéramiques revêtus des émaux à effet renforçant récemment développés, que la vitrocéramique utilisée soit affinée à l'arsenic ou non. La résistance à l'arrachement est généralement mesurée en procédant comme suit : l'émail est déposé par sérigraphie sous forme de motifs aléatoires de taille millimétrique sur une plaque de verre précurseur puis cuit
20 pendant la céramisation ou (est déposé) sur une plaque vitrocéramique puis cuit en reprise (après la céramisation). Lorsque l'émail est cuit en reprise, la cuisson est opérée à une température permettant de développer des cristaux dans l'émail, cette température étant choisie dans la gamme de températures dans laquelle on observe notamment un bon nappage et la formation des cristaux, cette gamme de
25 températures se situant généralement entre 700 et 900°C pour les émaux selon l'invention. Généralement et de préférence, cette température est supérieure d'environ 250 à 300°C par rapport à la température de ramollissement dilatométrique de l'émail (ou plus précisément du verre/de la fritte de verre formant l'émail), et de préférence correspond au (ou se situe juste au ou à
30 l'intérieur du) pic exothermique de cristallisation de l'émail.

Après cuisson, deux bandes de ruban adhésif (de type « Scotch ») de 12 mm de large (et dont la longueur dépend de la taille des motifs, cette longueur pouvant aller notamment jusqu'à 30 cm) tel que celui commercialisé sous la

référence Transparent Tape 550 par la société 3 M sont ensuite appliquées l'une sur l'autre sur l'émail et retirées ensemble d'un coup sec perpendiculairement à la surface. La vitrocéramique est ensuite observée sous microscope à un grossissement de 100 fois, la note 0 étant attribuée lorsqu'il n'y a pas d'arrachement, la note 1 quand il y a moins d'un arrachement par motif millimétrique, cet arrachement étant de petite taille (moins de 25% de la taille du motif) par rapport à la taille du motif, la note 2 quand il y a de 1 à 3 arrachements par motif, ces arrachements étant de petite taille (l'ensemble de ces arrachements représentant moins de 25% de la taille du motif) par rapport à la taille du motif, la note 3 quand il y a de 3 à 5 arrachements par motif (l'ensemble de ces arrachements représentant moins de 25% de la taille du motif) par rapport à la taille du motif, la note 4 quand il y a en moyenne 25 % à 50% du motif arraché, et la note 5 quand il y a en moyenne plus de 50% du motif arraché. L'article vitrocéramique revêtu de l'émail selon l'invention présente avantageusement une note de résistance à l'arrachement de 0, correspondant à aucun arrachement. L'émail selon l'invention peut ainsi être avantageusement utilisé en face supérieure des vitrocéramiques.

La composition de l'émail selon l'invention défini plus avant va maintenant être plus précisément explicitée ci-après. Dans cette composition, les domaines définis pour chacun des composants sont prépondérants pour l'obtention des propriétés recherchées, le respect de ces domaines permettant notamment de garantir à la fois l'élaboration de la fritte à haute température, un bon nappage de l'émail sur le substrat, la tenue mécanique recherchée et la durabilité chimique, etc.

Comme indiqué plus avant, la composition mentionnée comprend de préférence plus de 3 % d'alumine Al_2O_3 . De façon particulièrement préférée, elle comprend plus de 4% d'alumine ($4 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$), en particulier plus de 5% d'alumine ($5 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$), voire au moins 7% d'alumine ($7 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 20\%$) dans des modes de réalisation avantageux selon l'invention. De préférence également, elle comprend plus de 7% d'oxyde alcalin Na_2O ($7 < \text{Na}_2\text{O} \leq 15\%$), en particulier au moins 8% de Na_2O ($8 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15\%$). De préférence également, elle comprend moins de 13% d'oxyde alcalinoterreux BaO ($0 < \text{BaO} < 13\%$, notamment $5 < \text{BaO} < 13\%$), en particulier elle comprend au plus 12% de BaO ($0 < \text{BaO} \leq 12\%$,

notamment $5 < \text{BaO} \leq 12\%$). De préférence également, elle comprend un faible taux de Li_2O , en particulier de l'ordre de 2% ou inférieur, ou est dénuée de Li_2O .

A noter que, outre les constituants évoqués ci-dessus, la composition peut le cas échéant renfermer d'autres constituants (par exemple sous forme de traces
5 liées au degré de pureté des matières premières) en quantité limitée (inférieure à 5%, généralement inférieure à 2%, en particulier inférieure à 1%) dans la mesure où ces constituants ne compromettent pas les propriétés recherchées, la composition étant en outre avantageusement exempte de métaux toxiques tels que le plomb, le mercure, le cadmium et le chrome hexavalent.

10 On note de façon surprenante que l'émail selon l'invention, à base de la fritte de verre précédemment mentionnée, présente un coefficient de dilatation (ce coefficient étant mesuré plus précisément sur la fritte de verre de l'émail, considérée comme un verre) d'au moins $60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en particulier d'au moins $75 \cdot 10^{-7}$, voire d'au moins $80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, c'est-à-dire bien plus élevé que celui du
15 substrat vitrocéramique. Or jusqu'à présent, il était d'usage de chercher des émaux de coefficients de dilatation très faibles proches de celui du substrat vitrocéramique, la tenue de l'émail sur le substrat étant supposée d'autant moins bonne que la différence entre les coefficients de dilatation était élevée.

L'émail sélectionné selon l'invention et l'article, en particulier la plaque,
20 revêtu de cet émail présentent une bonne tenue thermique compatible avec l'utilisation de divers types de chauffages (par induction, radiant, halogène, gaz...), résiste à la rayure, à l'abrasion et aux chocs thermiques, présente une bonne résistance au vieillissement, offre le cas échéant (notamment lorsque la fritte est combinée avec des pigments et/ou combinée avec une autre couche telle
25 qu'une couche de peinture comme explicité ultérieurement) un excellent compromis entre l'opacité communément recherchée pour les émaux et la résistance aux différentes contraintes mécaniques auxquelles les plaques revêtues sont soumises, l'émail affectant moins la résistance mécanique des vitrocéramiques affinées sans arsenic sur lesquelles l'émail est déposé que les
30 émaux traditionnels, comme recherché selon l'invention, tout en présentant une bonne résistance à l'arrachement, comme illustré ultérieurement.

Du point de vue du procédé, la composition déposée ne diffère pas d'un émail classique et est totalement compatible avec les lignes de production

existantes, en particulier elle peut être appliquée par sérigraphie en utilisant les toiles et machines de sérigraphie habituelles. Par rapport aux couches minces déposées par magnétron, elle est plus économique et, étant isolante électriquement, elle peut être utilisée sans ajustement particulier avec les touches 5 sensibles les plus fréquentes à principe capacitif. Elle est également compatible avec tous types de chauffage (en particulier, elle supporte les températures élevées – jusqu'à 700°C - des éléments chauffants radiants et convient aux champs magnétiques des bobines d'induction, etc), contrairement aux peintures et le cas échéant aux couches par magnétron, généralement réservées à certains 10 types de chauffage. Elle peut également être déposée dans toute zone de la plaque (y compris zones de chauffe) contrairement notamment aux peintures.

Outre la fritte de verre (ou particules de verre) de composition précédemment explicitée, l'émail selon l'invention peut également comprendre d'autres composants. Rappelons que les émaux sont généralement formés (avant 15 application sur le substrat et cuisson) d'une poudre comprenant une fritte de verre (devant former la matrice vitreuse) et des pigments (en tant que colorants notamment, ces pigments pouvant également faire partie de la fritte), la fritte et les pigments étant à base d'oxydes métalliques, et d'un médium ou « véhicule » permettant l'application et l'adhésion préalable de l'émail sur un substrat.

20 L'émail selon l'invention peut ainsi comprendre des pigments, le taux de pigment(s), ajoutés à la fritte, dans l'ensemble fritte(s)/pigment(s) de l'émail étant généralement compris entre 5 % et 40 % en poids (par rapport à l'ensemble fritte(s)/pigment(s)), et de préférence allant de 10 % à 35% en poids. Les pigments pour émaux peuvent être choisis parmi les composés contenant des 25 oxydes métalliques tels que des oxydes de chrome, des oxydes de cuivre, des oxydes de fer, des oxydes de cobalt, des oxydes de nickel, des oxydes de zinc, des oxydes de manganèse, des oxydes de cérium, des oxydes de titane, voire à base d'alumine, etc. ou peuvent être choisis parmi les chromates de cuivre, les chromates de cobalt, etc. Ils sont utilisés en fonction de la coloration et/ou le cas 30 échéant de l'opacité que l'on souhaite obtenir. Un exemple de pigments particulièrement approprié à ajouter à la fritte selon l'invention est en particulier un mélange d'oxydes de fer, chrome, cuivre, cobalt et nickel, ou un pigment blanc à base d'oxyde de titane.

La fritte de verre et les pigments se présentent traditionnellement sous forme de poudre avant d'être mis en suspension dans un médium. La granulométrie de l'ensemble fritte(s)/pigment(s) sous forme de poudre est généralement choisie de façon à ce qu'au moins 90 % en poids des particules formant la poudre présentent un diamètre inférieur à 20 μm , avantageusement inférieur à 15 μm , en particulier inférieur à 10 μm , notamment inférieur à 5 μm (c'est-à-dire de façon à ce que (les particules de) l'ensemble fritte(s)/pigment(s) présente(nt) un D90 inférieur à 20 μm , avantageusement inférieur à 15 μm , en particulier inférieur à 10 μm , notamment inférieur à 5 μm).

La fritte de la composition selon l'invention est classiquement obtenue par fusion à haute température (plus de 1000°C) d'un mélange de matières premières (naturelles ou synthétiques) appropriées. La fritte est ensuite broyée (généralement dans un solvant, tel que l'éthanol, que l'on évapore par la suite) sous forme de poudre, et additionnée le cas échéant de pigments et/ou opacifiants (avant et/ou après broyage(s)). Le mélange pulvérulent (poudre de verre + pigments (et/ou opacifiants)) obtenu (et présentant, après broyage(s) et/ou autre(s) traitement(s) approprié(s), des particules présentant un diamètre moyen D90 inférieur à 20 μm , avantageusement inférieur à 15 μm , en particulier inférieur à 10 μm , notamment inférieur à 5 μm) est, après évaporation le cas échéant du solvant de broyage, par la suite mis en suspension dans un médium afin d'obtenir une composition (pâte) apte à être déposée sur un substrat.

La composition d'émail selon l'invention, sous sa forme prête au dépôt, comprend ainsi également généralement un médium permettant la mise à viscosité désirée pour l'application sur le substrat et permettant la liaison avec le substrat. Ce médium, choisi afin d'assurer une bonne mise en suspension des particules des frittes et pigments et devant se consumer au plus tard lors de la cuisson de l'émail, peut être tout médium 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. La proportion de médium dans la composition prête à être déposée est de préférence 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 article, tel qu'une plaque, se présente donc généralement sous forme d'un mélange liquide-solide stable, de consistance pâteuse, de viscosité adaptée au procédé de dépôt (en particulier par sérigraphie).

La couche d'émail déposée sur l'article ou substrat, en particulier la plaque, selon l'invention couvre généralement au moins une partie d'une face de l'article (en particulier de la plaque), et peut couvrir la totalité de ladite face (à l'exception le cas échéant de zones et/ou d'épargnes, destinées par exemple à la lecture d'afficheurs). L'épaisseur d'une couche d'émail après cuisson (que la cuisson soit opérée pendant la céramisation après dépôt sur verre précurseur, ou soit opérée en reprise après dépôt sur la vitrocéramique, comme explicité ultérieurement) est de 1 à 10 μm , généralement de 2 à 3.5 μm , en particulier de 2 à 3 μm , l'épaisseur de la vitrocéramique étant par exemple de l'ordre de 3 - 4 mm dans le cas d'une plaque. Dans ce dernier cas également, la couche définie selon l'invention peut être déposée en face inférieure ou supérieure de la plaque et est de préférence déposée en face supérieure.

L'émail selon l'invention peut être déposé en une ou éventuellement plusieurs couches et/ou être combiné le cas échéant avec d'autres couches et/ou servir de sous couche à une autre couche, telle qu'une couche d'émail (notamment d'une autre nature) ou de peinture, permettant notamment selon les cas d'augmenter les épaisseurs et/ou de juxtaposer deux types de décors (l'une des couches formant par exemple une trame de fond et l'autre formant un décor ou graphisme spécifique) et/ou de procurer une opacité plus importante, etc.

L'émail peut par exemple être utilisé le cas échéant avec au moins une couche de peinture opacifiante. La ou les couches de peinture combinées le cas échéant à l'émail selon l'invention sont avantageusement choisies de façon à résister à de hautes températures et à présenter une stabilité au niveau de leur couleur et de leur cohésion avec la plaque, et de façon à ne pas affecter les propriétés mécaniques de la plaque. Elles présentent avantageusement une température de dégradation supérieure à 350°C, sont généralement à base de résine(s) (telle(s) qu'une résine silicone, en particulier modifiée par l'incorporation

d'au moins une résine alkyde, résine polyimide, polyamide, polyfluorée et/ou polysiloxane, comme les résines Dow Corning® 804, 805, 806, 808, 840, 249, 409 HS et 418 HS, Rhodorsil® 6405 et 6406 de Rhodia, Triplus® de General Electric Silicone et SILRES® 604 de Wacker Chemie GmbH, etc), et sont le cas échéant chargées (par exemple en pigment(s) ou colorant(s)), et éventuellement diluées pour ajuster leur viscosité, le diluant étant le cas échéant éliminé lors de leur cuisson ultérieure. L'épaisseur de chaque couche de peinture peut être comprise entre 1 et 100 microns (notamment entre 5 et 50 microns) et son application peut s'effectuer par toute technique adaptée, telle que dépôt à la brosse, à la raclette, par pulvérisation, dépôt électrostatique, trempage, dépôt au rideau, dépôt par sérigraphie, etc. Généralement selon l'invention, il se fait par sérigraphie, suivie le cas échéant par un séchage.

Avantageusement, le substrat, en particulier la plaque vitrocéramique, revêtu de l'émail (obtenu après cuisson) selon l'invention (l'émail au besoin comprenant des pigments et/ou étant associé à une couche de peinture, par exemple) présente une opacité telle qu'elle permet notamment le masquage d'éléments sous-jacents. L'opacité est évaluée le cas échéant en mesurant (colorimétrie en réflexion effectuée à l'aide d'un colorimètre Byk-Gardner Color Guide 45/0) la variation de couleur ΔE^* , correspondant à la différence entre la couleur, mesurée sur la face du substrat opposée à la face portant l'émail, pour le substrat posé sur fond blanc opaque et celle pour le substrat posé sur fond noir opaque ($\Delta E^* = ((L_B^* - L_N^*)^2 + (a_B^* - a_N^*)^2 + (b_B^* - b_N^*)^2)^{1/2}$ selon la formule établie en 1976 par la CIE, L_B^*, a_B^*, b_B^* étant les coordonnées colorimétriques de la première mesure sur fond blanc et L_N^*, a_N^*, b_N^* étant celles de la seconde mesure sur fond noir). Avantageusement, le substrat vitrocéramique revêtu de l'émail selon l'invention présente une valeur de ΔE^* inférieure ou égale à 0.5, de préférence inférieure ou égale à 0.4.

Comme déjà évoqué, la présente invention concerne également le procédé de fabrication des articles, en particulier des plaques, selon l'invention, dans lequel on applique, de préférence par sérigraphie, la composition d'émail selon l'invention sur l'article de verre précurseur (ou verre-mère ou green glass) avant céramisation, ladite composition étant cuite pendant le cycle de céramisation et/ou dans lesquels on applique, de préférence par sérigraphie, ladite

composition sur l'article vitrocéramique après céramisation, puis on cuit ladite composition.

Lorsque la cuisson de l'émail est effectuée en reprise (après céramisation, ce mode opératoire étant également appelé procédé avec recuisson), ladite
5 cuisson peut notamment être avantageusement opérée à une température permettant de développer des cristaux dans l'émail (tout en modifiant le cas échéant l'interface, cette température étant par exemple choisie dans la gamme de températures entre lesquelles on observe un bon nappage de l'émail et la formation des cristaux, cette gamme de températures se situant notamment entre
10 700 et 900°C pour les émaux selon l'invention, cette température étant le cas échéant supérieure d'environ 250°C à 300°C par rapport à la température de ramollissement dilatométrique de l'émail (ou plus précisément du verre/de la fritte de verre formant l'émail), et de préférence correspondant au (ou se situant juste au ou à l'intérieur du) pic exothermique de cristallisation de l'émail. L'émail
15 recouvrant le substrat selon l'invention est ainsi le cas échéant cristallisé après cuisson.

Pour mémoire, 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
20 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 ensuite céramisées de manière connue en soi, la céramisation consistant à cuire les plaques suivant le profil thermique choisi pour transformer le verre en le matériau polycristallin appelé
25 « vitrocéramique » dont le coefficient de dilatation est nul ou quasi-nul et qui résiste à un choc thermique pouvant aller jusqu'à 700°C. La céramisation comprend généralement une étape d'élévation progressive de la température jusqu'au domaine de nucléation, généralement situé au voisinage du domaine de transformation du verre, une étape de traversée en plusieurs minutes de
30 l'intervalle de nucléation, une nouvelle élévation progressive de la température jusqu'à la température du palier de céramisation, le maintien de la température du palier de céramisation pendant plusieurs minutes puis un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante. Le cas échéant, le procédé comprend

également une opération de découpe (généralement avant céramisation), par exemple par jet d'eau, traçage mécanique à la molette, etc. suivie par une opération de façonnage (meulage, biseautage,...).

Dans le procédé selon l'invention, la composition précédemment décrite est déposée, soit sur l'article de verre précurseur soit sur l'article en vitrocéramique obtenu après céramisation, généralement sous forme d'une pâte, le dépôt de la couche de composition étant préférentiellement effectué par sérigraphie (le dépôt pouvant néanmoins être effectué par une autre méthode au besoin), l'épaisseur de la couche déposée (ou film humide) étant par exemple de l'ordre de quelques microns (en particulier inférieure ou égale à 20 μm , et généralement inférieure ou égale à 10 μm). Après dépôt de la composition, l'article revêtu est généralement séché (par exemple par infra-rouge ou en étuve), généralement à des températures de l'ordre de 100-150°C, de façon à évaporer le solvant (médium), fixer le revêtement et permettre la manipulation de l'article, résultant en un revêtement séché, puis selon les cas subit un cycle de céramisation traditionnel à haute température (comme évoqué notamment précédemment), la cuisson de la couche accompagnant la transformation du substrat, ou subit une (re)cuisson à une température située préférentiellement dans la zone de cristallisation comme explicité précédemment, le temps de cuisson étant adapté en fonction de la température choisie (par exemple augmenté si la température est choisie plus basse), le revêtement obtenu présentant alors une épaisseur généralement de l'ordre de quelques microns (généralement entre 1 et 10 μm , en particulier de 2 à 3.5 μm). Le procédé avec (re)cuisson est généralement préféré car il permet d'adapter la température de cuisson de façon plus adaptée comme explicité précédemment et il permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques pour les articles vitrocéramiques selon l'invention.

Dans un mode de réalisation, l'article selon l'invention est à base d'une vitrocéramique d'aspect noir, à transmission lumineuse faible, inférieure à 5% (telle que les plaques commercialisées sous le nom Kerablack par la société Eurokera) revêtue par la couche d'émail selon l'invention, par exemple est à base de vitrocéramiques affinées à l'arsenic de composition telle que décrite dans la demande de brevet EP0437228 ou US5070045 ou FR2657079.

De préférence, l'article selon l'invention est à base d'une vitrocéramique présentant un taux d'oxydes d'arsenic (exprimé en As_2O_3) inférieur à 0.2 %, en particulier inférieur à 0.1%, notamment inférieur ou égal à 500 ppm, voire nul, par exemple est à base de vitrocéramiques de composition telle que décrite dans la
5 demande de brevet WO 2012/156444 (ces vitrocéramiques étant d'aspect noir, à transmission lumineuse faible, notamment inférieure à 5%, de préférence comprise entre 0.8 % et 2%, et étant affinées à l'étain).

L'article selon l'invention peut également être de couleur claire, à base d'une vitrocéramique transparente (telle que les plaques commercialisées sous le
10 nom KeraLite par les sociétés Eurokera et Keraglass) ou translucide (telle que les plaques commercialisées sous le nom Kerawhite, Kerabiscuit ou Keravanilla par la société Eurokera), revêtue par la couche d'émail selon l'invention, ladite couche pouvant être à usage décoratif et/ou fonctionnel (par exemple pouvant être destinée à masquer, au moins en partie, les éléments sous-jacents au repos,
15 tels que éléments de chauffage et afficheurs éventuels, tout en permettant la détection des éléments de chauffage et afficheurs éventuels lorsqu'ils sont en service).

Lorsque l'article selon l'invention est une plaque, ladite plaque peut le cas échéant comprendre des reliefs et/ou creux et/ou elle peut être munie de (ou
20 associée avec des) élément(s) fonctionnel(s) ou de décor supplémentaire(s) (cadre, connecteur(s), câble(s), élément(s) de commande, afficheur(s), par exemple à diodes électroluminescentes dits « à 7 segments » ou à cristaux liquides, bandeau de commande électronique à touches sensibles et affichage digital, etc.). La plaque selon l'invention peut être montée sur un appareil, à
25 l'intérieur duquel sont disposés le ou les éléments de chauffage, le cas échéant sans complexe intermédiaire visant à masquer l'intérieur de l'appareil à la vue de l'utilisateur.

L'invention concerne aussi les appareils (ou dispositifs) de cuisson et/ou de maintien à haute température comportant au moins un substrat (plaque ou
30 porte) selon l'invention (par exemple cuisinières, tables de cuisson encastrables, fours, etc). L'invention englobe aussi bien des appareils de cuisson comportant une seule plaque que des appareils comportant plusieurs plaques, chacune de ces plaques étant le cas échéant à feu unique ou à feux multiples. Par le terme

« feu », on entend un emplacement de cuisson. L'invention concerne également des appareils de cuisson mixtes dont la ou les plaques de cuisson comportent plusieurs types de feux. En outre, l'invention n'est pas limitée à la fabrication de plaques de cuisson pour cuisinières ou tables de cuisson. Les plaques fabriquées
5 conformément à l'invention peuvent également être, comme précisé précédemment, d'autres plaques (inserts de cheminées, pare-feu, etc) devant présenter une grande insensibilité aux variations de température.

Les exemples qui suivent illustrent les résultats obtenus avec les articles vitrocéramiques et émaux selon la présente invention (exemples 1 à 4) en
10 comparaison avec des exemples de référence portant sur des articles vitrocéramiques et émaux antérieurs différents (exemples de référence 1 à 4).

Dans ces exemples, on fabrique une plaque vitrocéramique dont une face est lisse (celle devant recevoir la couche d'émail sous forme de motifs aléatoires millimétriques), et l'autre présente des picots (de 80 µm de hauteur et de
15 circonférence elliptique de 1.65/1.5 mm) régulièrement répartis, à partir d'un verre ayant une composition telle qu'indiquée dans chaque exemple.

Ce verre est fondu aux alentours de 1600-1750°C, en une quantité telle qu'un ruban de verre puisse être laminé, ruban dans lequel des plaques de verre, de dimensions finales 56,5 cm x 56,5 cm x 0,4 cm, sont découpées.

20 Les plaques sont revêtues par sérigraphie sur leur face supérieure avec une composition d'émail stable sérigraphiable (à base d'une poudre de composition précisée dans chaque exemple, la poudre étant empâtée dans un médium à base de résine acrylique et d'huile de pin commercialisé sous la référence MX54 par la société Ferro en vue de son dépôt sur la plaque et ledit
25 médium se consumant au plus tard lors de la cuisson de l'émail) à l'aide de toiles habituelles en polyester ou polyamide, puis séchées aux alentours de 100-150°C.

Les plaques (green glass ou verre-mère) revêtues d'émail sont ensuite céramisées sur des plateaux céramiques selon un cycle tel que décrit dans la demande de brevet FR2657079 (pour les vitrocéramiques affinées à l'arsenic) ou
30 dans la demande WO2012156444 (pour les vitrocéramiques non affinées à l'arsenic/vitrocéramiques affinées à l'étain)

On obtient des plaques vitrocéramiques revêtues d'une couche d'émail, l'épaisseur de la couche d'émail après cuisson étant de l'ordre de 2.5 µm. Ces

plaques sont découpées pour former des éprouvettes de 70 mm x 70 mm, lesquelles sont testées en terme de résistance mécanique en mesurant leur facteur d'échelle (exprimé en MPa) ainsi que leur module de Weibull au moyen d'un test de flexion anneau sur tripode, les résultats étant interprétés à l'aide du modèle de Weibull, comme décrit précédemment dans le présent texte, la surface décorée étant en extension. La résistance à l'arrachement de l'émail est en outre évaluée comme décrit précédemment dans le présent texte, à l'aide d'un ruban adhésif commercialisé sous la référence transparent tape 550 par la société 3LM.

Exemple de référence 1 :

Dans ce premier exemple de référence, la plaque vitrocéramique est fabriquée à partir d'un verre ayant une composition selon la demande de brevet FR2657079 (vitrocéramique traditionnelle affinée à l'arsenic), celle-ci comprenant en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

	SiO ₂	69,44
15	Al ₂ O ₃	18,9
	Li ₂ O	3,3
	MgO	0,9
	ZnO	1,55
	BaO	0,75
20	K ₂ O	0,1
	TiO ₂	2,6
	ZrO ₂	1,75
	As ₂ O ₃	0,51
	Na ₂ O	0,2

L'émail utilisé est un émail traditionnel à base d'une poudre comprenant 90% en poids d'une fritte de verre de composition suivante : SiO₂ : 48.6 % ; MgO : 3.8 % ; Na₂O : 2.6 % ; K₂O : 3.3 % ; Li₂O : 1.3 % ; CaO : 0.6 % ; BaO : 17.8 % ; Al₂O₃ : 7.1 % ; ZrO₂ : 1.7 % ; ZnO : 8 % ; B₂O₃ : 5.4 %, et 10% en poids d'un pigment à base d'oxydes de fer, de cuivre et de chrome. Le facteur d'échelle mesuré est de l'ordre de 88 MPa, le module de Weibull (révélateur de la dispersion des résultats, les résultats étant d'autant moins dispersés que le module est grand) étant égal à 13.7. La note de résistance à l'arrachement est de 0. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail (entre 20 et 400°C,

ce coefficient étant calculé à partir du modèle d'Appen décrit dans l'ouvrage *Glass – Nature, structure and properties*, H. Scholze, Springer-Verlag, 1991) est de $74.10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Exemple de référence 2 :

5 Dans le second exemple de référence, on procède comme dans l'exemple de référence 1 en remplaçant l'émail par un émail amélioré ayant un effet renforçant, cet émail étant à base d'une poudre comprenant 100% en poids d'une fritte de verre sans alumine de composition suivante : SiO_2 : 60.5 % ; MgO : 4 % ; Na_2O : 9.5 % ; Li_2O : 5 % ; BaO : 10 % ; ZrO_2 : 2 % ; ZnO : 4 % ; B_2O_3 : 5 % . Le
10 facteur d'échelle obtenu est de l'ordre de 180 MPa (avec un écart-type de 3.2 MPa), le module de Weibull étant égal à 27 MPa. La note de résistance à l'arrachement est de 3. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail est de $99.10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Par rapport à l'exemple de référence 1, on observe un renforcement de la vitrocéramique affinée à l'arsenic, mais une dégradation de la résistance à
15 l'arrachement.

Exemple de référence 3 :

Dans ce troisième exemple de référence, on procède comme dans l'exemple de référence 1 en remplaçant la vitrocéramique par une vitrocéramique
20 fabriquée à partir d'un verre non affiné à l'arsenic ayant une composition comprenant en pourcentages pondéraux les oxydes suivants:

	SiO_2	64.8
	Al_2O_3	20.76
	Li_2O	3.85
25	MgO	0.48
	ZnO	1.5
	BaO	2.5
	K_2O	0.2
	TiO_2	3.0
30	ZrO_2	1.3
	CaO	0.5
	As_2O_3	0.05
	Na_2O	0.6

	19
SnO ₂	0.3
V ₂ O ₅	0.04
Cr ₂ O ₃	0.02
Fe ₂ O ₃	0.1

5 Le facteur d'échelle mesuré est de l'ordre de 59 MPa, le module de Weibull étant égal à 21.2. La note de résistance à l'arrachement est de 0. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail est de $74.10^{-7} K^{-1}$.

On observe une forte dégradation de la résistance mécanique de la vitrocéramique non affinée à l'arsenic revêtue de l'émail traditionnel, la résistance
10 à l'arrachement restant satisfaisante.

Exemple de référence 4 :

Dans ce quatrième exemple de référence, on procède comme dans l'exemple de référence 3 en remplaçant l'émail par un émail formé de 90% de la fritte de l'exemple de référence 2 et de 10% du pigment de l'exemple 1. Le facteur
15 d'échelle mesuré est de l'ordre de 106 MPa, le module de Weibull étant égal à 13.3. La note de résistance à l'arrachement est de 2. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail est de $99.10^{-7} K^{-1}$.

On observe une dégradation de la résistance mécanique de la vitrocéramique non affinée à l'arsenic revêtue de cet émail traditionnel par rapport
20 à celle obtenue avec une vitrocéramique affinée à l'arsenic, la résistance à l'arrachement restant faible.

Exemple 1 :

Dans ce premier exemple selon l'invention, on procède comme dans l'exemple de référence 3 en remplaçant la fritte de l'émail par une fritte selon
25 l'invention de composition suivante : SiO₂ : 54.5 % ; MgO : 4 % ; Na₂O : 9.5 % ; Li₂O : 2 % ; BaO : 10 % ; ZrO₂ : 1 % ; ZnO : 4 % ; B₂O₃ : 5 % ; Al₂O₃ : 10%. Le facteur d'échelle obtenu est de l'ordre de 85 MPa, le module de Weibull étant égal à 12.3. La note de résistance à l'arrachement est de 0. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail est de $84.10^{-7} K^{-1}$.

30 On observe que la résistance mécanique de la vitrocéramique non affinée à l'arsenic revêtue de l'émail selon l'invention est au moins maintenue au niveau de celle habituellement obtenue avec les vitrocéramiques traditionnelles affinées à l'arsenic, alors qu'elle chute bien plus fortement lorsque l'on utilise les émaux

traditionnels, la résistance à l'arrachement étant en même temps améliorée par rapport à celle obtenue en utilisant des compositions permettant de conserver une bonne résistance mécanique.

Exemple 2 :

5 Dans ce second exemple selon l'invention, on procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant la fritte de l'émail par une fritte selon l'invention de composition suivante : SiO_2 : 56.5 % ; MgO : 4 % ; Na_2O : 9.5 % ; Li_2O : 2 % ; BaO : 10 % ; ZrO_2 : 2 % ; ZnO : 4 % ; B_2O_3 : 5 % ; Al_2O_3 : 7%. Le facteur d'échelle obtenu est de l'ordre de 85 MPa, le module de Weibull étant égal à 11.5. La note
10 de résistance à l'arrachement est de 0. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail est de $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

On observe là encore que la résistance mécanique de la vitrocéramique non affinée à l'arsenic revêtue de l'émail selon l'invention est au moins maintenue au niveau de celle habituellement obtenue avec les vitrocéramiques
15 traditionnelles affinées à l'arsenic, alors qu'elle chute bien plus fortement lorsque l'on utilise les émaux traditionnels, la résistance à l'arrachement étant en même temps améliorée par rapport à celle obtenue en utilisant des compositions permettant de conserver une bonne résistance mécanique.

Exemple 3 :

20 Dans ce troisième exemple selon l'invention, on procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant la fritte de l'émail par une fritte selon l'invention de composition suivante : SiO_2 : 57.5 % ; MgO : 4 % ; Na_2O : 9.5 % ; Li_2O : 2 % ; BaO : 10 % ; ZrO_2 : 1 % ; ZnO : 4 % ; B_2O_3 : 5 % ; Al_2O_3 : 7%. Le facteur d'échelle obtenu est de l'ordre de 93 MPa, le module de Weibull étant égal à 15. La note de
25 résistance à l'arrachement est de 0. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail est de $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

On observe là encore que la résistance mécanique de la vitrocéramique non affinée à l'arsenic revêtue de l'émail selon l'invention est au moins maintenue au niveau de celle (voire supérieure à celle, comme dans le cas présent)
30 habituellement obtenue avec les vitrocéramiques traditionnelles affinées à l'arsenic, alors qu'elle chute bien plus fortement lorsque l'on utilise les émaux traditionnels, la résistance à l'arrachement étant en même temps améliorée par rapport à celle obtenue en utilisant des compositions permettant de conserver

une bonne résistance mécanique.

Exemple 4 :

Dans ce quatrième exemple selon l'invention, on procède comme dans l'exemple 2 mais en incluant cette fois une étape de broyage supplémentaire de l'ensemble fritte/pigments de façon à atteindre un diamètre moyen D90 des particules de l'émail de l'ordre de 4.7 μm . Le facteur d'échelle des plaques émaillées obtenu après application et cuisson de l'émail sur la vitrocéramique est de l'ordre de 120 MPa, le module de Weibull étant égal à 9.7. La note de résistance à l'arrachement est de 1. Le coefficient de dilatation de la fritte de verre/de l'émail est de $85.10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

On observe une amélioration supplémentaire de la résistance mécanique de la vitrocéramique non affinée à l'arsenic obtenue selon le présent exemple par rapport à celle constatée précédemment, la résistance à l'arrachement restant en même temps améliorée par rapport à celle obtenue en utilisant d'autres compositions permettant de conserver une bonne résistance mécanique.

Les plaques selon l'invention peuvent notamment être utilisées avec avantages pour réaliser une nouvelle gamme de plaques de cuisson pour cuisinières ou tables de cuisson, ou pour réaliser des éléments de paroi ou des parois (par exemple des portes) de fours, ou pour réaliser des inserts de cheminée ou des pare-feu, etc.

REVENDEICATIONS

1. Article vitrocéramique, en particulier plaque vitrocéramique destinée par exemple à couvrir ou recevoir au moins un élément de chauffage, ledit article étant au moins en partie revêtu d'au moins une couche d'un émail formé d'une fritte de verre de composition suivante, les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	50 - 66% et de préférence 50 < SiO ₂ ≤ 65%
MgO	3 - 8% et de préférence 3 - 6%
Na ₂ O	7 - 15%
K ₂ O	≤ 3%
Li ₂ O	≤ 3%, notamment ≤ 2%
CaO	≤ 1%
BaO	> 0 - 15% et de préférence 5 - 15%
Al ₂ O ₃	3 - 20% et de préférence 3 < Al ₂ O ₃ < 20%
ZrO ₂	0 - 4%, de préférence 0 < ZrO ₂ < 4%, notamment 0.5 - 2%.
ZnO	> 0 - 5%
B ₂ O ₃	> 0 - 6 % et de préférence 0 < B ₂ O ₃ ≤ 5%

la somme des oxydes alcalinoterreux CaO + BaO étant en outre comprise entre 8 et 15 %, et la somme des oxydes alcalins Na₂O + K₂O + Li₂O étant en outre comprise entre 7 et 20 %.

2. Article vitrocéramique selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite fritte de verre comprend plus de 3 % d'alumine Al₂O₃, de préférence plus de 4% d'Al₂O₃, en particulier plus de 5% d'Al₂O₃, voire au moins 7% d'Al₂O₃.

3. Article vitrocéramique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la fritte de verre comprend plus de 7% de Na₂O, de préférence au moins 8% de Na₂O, et/ou comprend moins de 13% de BaO, de préférence au plus 12% de BaO.

4. Article vitrocéramique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la fritte de verre comprend au plus 2% de Li₂O, voire est dénuée de Li₂O.

5. Article vitrocéramique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'article est formé d'une vitrocéramique comprenant moins de 0.2%, de préférence moins de 0.1%, en poids d'oxydes d'arsenic, en particulier un taux

d'oxydes d'arsenic inférieur ou égal à 0.05% en poids, voire nul.

6. Article vitrocéramique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'article est revêtu de ladite couche d'émail en au moins une partie de sa face supérieure.

7. Composition d'émail pour article vitrocéramique, formée d'une fritte de verre de composition suivante, les proportions étant exprimées en pourcentages pondéraux :

SiO ₂	50 - 66% et de préférence 50 < SiO ₂ ≤ 65%
MgO	3 - 8% et de préférence 3 - 6%
Na ₂ O	7 - 15%
K ₂ O	≤ 3%
Li ₂ O	≤ 3%, notamment ≤ 2%
CaO	≤ 1%
BaO	> 0 - 15% et de préférence 5 - 15%
Al ₂ O ₃	3 - 20% et de préférence 3 < Al ₂ O ₃ < 20%
ZrO ₂	0 - 4%, de préférence 0 < ZrO ₂ < 4%, notamment 0.5 - 2%.
ZnO	> 0 - 5%
B ₂ O ₃	> 0 - 6 % et de préférence 0 < B ₂ O ₃ ≤ 5%

la somme des oxydes alcalinoterreux CaO + BaO étant en outre comprise entre 8 et 15 %, et la somme des oxydes alcalins Na₂O + K₂O + Li₂O étant en outre comprise entre 7 et 20 %.

8. Composition d'émail selon la revendication 7, caractérisée en ce que la fritte de verre comprend plus de 3 % d'Al₂O₃. de préférence plus de 4% d'Al₂O₃, en particulier plus de 5% d'Al₂O₃, voire au moins 7% d'Al₂O₃, et/ou comprend plus de 7% de Na₂O, de préférence au moins 8% de Na₂O, et/ou comprend moins de 13% de BaO, de préférence au plus 12% de BaO, et/ou comprend au plus 2% de Li₂O, voire est dénuée de Li₂O.

9. Composition d'émail selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que l'émail/la fritte de verre présente un coefficient de dilatation d'au moins 60.10⁻⁷ K⁻¹, de préférence d'au moins 75.10⁻⁷ K⁻¹.

10. Composition d'émail selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que la fritte et/ou le(s) pigment(s) présente(nt) un D90 inférieur à 20 µm, avantageusement inférieur à 15 µm, en particulier inférieur à 10 µm, notamment

inférieur à 5 μm .

11. Procédé de fabrication d'un article vitrocéramique, en particulier selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on applique la composition selon l'une des revendications 7 à 10 sur l'article de verre précurseur avant céramisation, ladite composition étant cuite pendant le cycle de céramisation et/ou dans lequel on applique ladite composition sur l'article vitrocéramique après céramisation, puis on cuit ladite composition.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la cuisson de l'émail est effectuée après céramisation, de préférence à une température située dans la zone de cristallisation, de préférence proche du pic de cristallisation, et/ou à une température supérieure d'environ 250°C à 300°C par rapport à la température de ramollissement dilatométrique de l'émail.

13. Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la fritte et/ou le(s) pigment(s) sont broyés et/ou traités de façon à obtenir un diamètre moyen D90 inférieur à 20 μm , avantageusement inférieur à 15 μm , en particulier inférieur à 10 μm , notamment inférieur à 5 μm , avant application et cuisson de la composition.

14. Dispositif de cuisson et/ou de maintien à haute température comportant une plaque vitrocéramique selon l'une des revendications 1 à 6 et un ou plusieurs éléments de chauffage.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C3/093 C03C8/04 C03C17/04
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 926 544 A1 (EUROKERA S N C SA [FR] EUROKERA [FR]) 24 July 2009 (2009-07-24) page 3, line 1 - page 4, line 7; claims 1-13; examples -----	1-14
X	FR 2 826 955 A1 (SNC EUROKERA [FR]) 10 January 2003 (2003-01-10) page 1, lines 30-34; claims 1-10; examples; table 1 -----	1-14
A	FR 2 732 960 A1 (EUROKERA [FR]) 18 October 1996 (1996-10-18) claims 1-7; examples; table 1 -----	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 29 April 2014	Date of mailing of the international search report 09/05/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Wrba, Jürgen
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2926544	A1	24-07-2009	CN 101970367 A	09-02-2011
			EP 2247545 A2	10-11-2010
			FR 2926544 A1	24-07-2009
			JP 2011509910 A	31-03-2011
			KR 20100103579 A	27-09-2010
			US 2010273631 A1	28-10-2010
			WO 2009092974 A2	30-07-2009
FR 2826955	A1	10-01-2003	DE 60223112 T2	07-08-2008
			EP 1275620 A1	15-01-2003
			ES 2295302 T3	16-04-2008
			FR 2826955 A1	10-01-2003
			JP 4167015 B2	15-10-2008
			JP 2003089546 A	28-03-2003
			US 2003148868 A1	07-08-2003
			US 2005090376 A1	28-04-2005
FR 2732960	A1	18-10-1996	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050242

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C3/093 C03C8/04 C03C17/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 926 544 A1 (EUROKERA S N C SA [FR] EUROKERA [FR]) 24 juillet 2009 (2009-07-24) page 3, ligne 1 - page 4, ligne 7; revendications 1-13; exemples -----	1-14
X	FR 2 826 955 A1 (SNC EUROKERA [FR]) 10 janvier 2003 (2003-01-10) page 1, ligne 30-34; revendications 1-10; exemples; tableau 1 -----	1-14
A	FR 2 732 960 A1 (EUROKERA [FR]) 18 octobre 1996 (1996-10-18) revendications 1-7; exemples; tableau 1 -----	1-14
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 29 avril 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/05/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Wrba, Jürgen

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050242

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2926544	A1	24-07-2009	CN 101970367 A	09-02-2011
			EP 2247545 A2	10-11-2010
			FR 2926544 A1	24-07-2009
			JP 2011509910 A	31-03-2011
			KR 20100103579 A	27-09-2010
			US 2010273631 A1	28-10-2010
			WO 2009092974 A2	30-07-2009

FR 2826955	A1	10-01-2003	DE 60223112 T2	07-08-2008
			EP 1275620 A1	15-01-2003
			ES 2295302 T3	16-04-2008
			FR 2826955 A1	10-01-2003
			JP 4167015 B2	15-10-2008
			JP 2003089546 A	28-03-2003
			US 2003148868 A1	07-08-2003
			US 2005090376 A1	28-04-2005

FR 2732960	A1	18-10-1996	AUCUN	
