



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C03C 10/00</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/06334</b>  (43) Date de publication internationale: 11 février 1999 (11.02.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01676</p> <p>(22) Date de dépôt international: 29 juillet 1998 (29.07.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/09912 1er août 1997 (01.08.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): EUROKERA [FR/FR]; 1, avenue du Général de Gaulle – Chierry, F-02405 Château-Thierry (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): VILATO, Pablo [FR/FR]; 79, rue Didot, F-75014 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DAGES, Olivier; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: GLASS-CERAMIC PLATE AND METHOD FOR MAKING SAME</p> <p>(54) Titre: PLAQUE VITROCERAMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a glass-ceramic plate based on silicon, aluminium, lithium oxide, designed in particular for covering heating elements. The invention is characterised in that said plate is at least 50 % blurred. The invention also concerns a method for making such a plate.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une plaque vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants. Selon l'invention, ladite plaque présente un flou d'au moins 50 %. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle plaque.</p>		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## PLAQUE VITROCERAMIQUE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

5

La présente invention concerne une plaque vitrocéramique, notamment  
10 destinée à couvrir des éléments chauffants.

Plus particulièrement, l'invention a trait à une plaque vitrocéramique utilisée  
en tant que plaque de cuisson. Une telle plaque de cuisson comporte notamment  
des éléments chauffants sous-jacents tels que des foyers halogène ou radiant.

Pour pouvoir être utilisée comme plaque de cuisson avec des éléments  
15 chauffants sous-jacents, une plaque vitrocéramique doit répondre à un certain  
nombre de critères :

- d'une part, elle doit présenter une transmission dans les longueurs d'onde  
du domaine du visible à la fois suffisamment basse pour masquer au moins une  
partie de(s) élément(s) chauffant(s) sous-jacent(s) et pour éviter l'éblouissement  
20 de l'utilisateur par ce(s) même(s) élément(s) chauffant(s) sous-jacent(s) en état de  
marche et suffisamment élevée pour que, dans un but de sécurité, l'utilisateur  
puisse détecter visuellement l'(es) élément(s) chauffant(s) en état de marche ;

- d'autre part, afin d'optimiser l'efficacité de chauffage et de cuisson, elle  
doit avoir une transmission élevée dans les longueurs d'onde du domaine de  
25 l'infrarouge.

Actuellement, il existe sur le marché de la vitrocéramique deux types de  
plaques différenciables par leur apparence, à savoir : une plaque d'aspect brun  
transparent, une plaque d'aspect blanc opaque.

Le premier type précité trouve une application lorsque les éléments sous-  
30 jacents associés sont des éléments chauffants tels que des foyers halogène ou  
radiant. Le deuxième type précité est, quant à lui, associé exclusivement à un  
moyen de chauffage par induction.

La demande actuelle du marché s'oriente vers de nouveaux aspects des

plaques vitrocéramiques, particulièrement vers des aspects en harmonie avec le mobilier de cuisine.

L'invention se donne pour tâche de répondre à la demande actuelle du marché et de proposer un nouveau type de plaque vitrocéramique dont l'aspect et les caractéristiques optiques restent compatibles avec une utilisation d'éléments chauffants sous-jacents tels que des éléments radiant ou halogène.

Pour ce faire, l'invention a pour objet une plaque vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants. Selon l'invention, ladite plaque présente un flou d'au moins 50 %. On rappelle que le flou mesure le niveau de diffusion lumineuse et qu'il est défini, dans le cadre de l'invention, comme étant le rapport de la transmission diffuse sur la transmission totale à une longueur d'onde égale à 550 nm.

De préférence, le flou est supérieur à 70 %, avantageusement supérieur à 90 %.

Selon une caractéristique avantageuse, la plaque selon l'invention présente une transmission lumineuse  $T_L$  comprise entre 5 et 40 %, notamment entre 5 et 10 %, de préférence entre 6 et 9 %.

La plaque vitrocéramique ainsi proposée par l'invention répond au problème technique posé.

Selon une autre caractéristique, la plaque selon l'invention comporte comme phase cristalline, de préférence unique, une solution solide de cristaux de  $\beta$ -spodumène dont la taille des cristallites individuelles est avantageusement inférieure à 100 nm.

Avantageusement, la plaque selon l'invention présente un coefficient de dilatation linéaire inférieur à  $15 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , notamment égal à  $9 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  dans le domaine de température compris entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $700^{\circ}\text{C}$ .

La plaque définie ci-dessus est également remarquable en ce qu'elle a pour composition essentiellement en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

SiO <sub>2</sub>	63 - 70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 - 22
Li <sub>2</sub> O	2,5 - 4,5

L'invention vise également un procédé de fabrication d'une plaque

vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants, dans lequel on effectue au moins un cycle de céramisation d'une plaque de verre, ledit cycle de céramisation comportant un palier de cristallisation d'une durée  $t$  à une température  $T$  aboutissant à la phase cristalline  $\beta$ -quartz.

Selon le procédé de l'invention, on effectue un cycle de traitement thermique de durée  $t'$  et/ou à une température  $T'$  augmentée (s) par rapport respectivement à la durée  $t$  et/ou à la température  $T$  d'au moins 5 %.

Selon une première variante de l'invention, la différence  $T' - T$  est d'au moins 40°C, de préférence égale à 100°C.

Selon une deuxième variante de l'invention, la différence  $t' - t$  est d'au moins 15 minutes.

L'invention concerne enfin une composition de verre utilisée pour la mise en oeuvre du procédé précité, composition remarquable en ce qu'elle comprend en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

SiO <sub>2</sub>	63 - 70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 - 22
Li <sub>2</sub> O	2,5 - 4,5

Dans le cadre de l'invention, lorsqu'on utilise une telle composition de verre, la plaque obtenue a un aspect sensiblement « laiteux ».

Il va de soi qu'il peut être ajouté toutes sortes d'oxydes colorants à la composition de verre sans pour autant modifier l'effet souhaité, à savoir un aspect diffusant.

En effet, les auteurs de la présente invention ont trouvé, d'une manière inattendue, que cet aspect diffusant de la plaque vitrocéramique était dû à la présence comme phase cristalline unique de cristaux  $\beta$ -spodumène.

Jusqu'à aujourd'hui, dans l'esprit de l'homme du métier, une telle phase conférait nécessairement un aspect opaque à une plaque vitrocéramique.

La plaque vitrocéramique proposée par l'invention peut être utilisée dans un dispositif de cuisson et/ou de maintien à haute température autre que celui visé particulièrement par l'invention, cet autre dispositif comportant d'autres moyens de chauffage que les éléments chauffants radiant ou halogène, par exemple des moyens de chauffage par induction et/ou à gaz.

Bien entendu, la plaque vitrocéramique selon l'invention peut également être utilisée dans un dispositif de cuisson mixte, c'est-à-dire qui comprend au moins deux sources de chaleur différentes par transfert direct et indirect de celle-ci, par exemple au moins un élément chauffant tel qu'un radiant, un halogène et  
5 au moins un brûleur à gaz atmosphérique et/ou au moins un moyen de chauffage par induction.

Dans cette variante, la plaque comporte alors au moins une zone destinée à couvrir l'élément chauffant et au moins une ouverture destinée à recevoir le brûleur à gaz atmosphérique et/ou au moins une zone destinée à couvrir le moyen  
10 de chauffage par induction.

Il peut être prévu que cette ouverture soit façonnée et qu'elle soit au sommet d'une déformation locale de la plaque tel que décrit dans la demande de brevet FR 97 061114 déposée le 20 mai 1997.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortiront ci-après de la description des exemples de réalisation d'une plaque vitrocéramique selon  
15 l'invention, non limitatifs.

On précise tout d'abord que les plaques vitrocéramiques conformes à l'invention et relatives aux exemples 1 à 5 ont toutes la même composition.

Celle-ci comprend en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

20	SiO <sub>2</sub>	69,05
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,90
	Li <sub>2</sub> O	3,3
	MgO	0,9
	ZnO	1,55
25	BaO	0,75
	K <sub>2</sub> O	0,1
	TiO <sub>2</sub>	2,6
	ZrO <sub>2</sub>	1,75
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9
30	Na <sub>2</sub> O	0,2

Les verres ayant la composition mentionnée plus haut sont fondus aux alentours de 1650°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.

Ces plaques de verre sont, de manière connue en soi, habituellement céramisées sur des grilles céramiques selon un cycle de céramisation. Ce cycle de céramisation comprend, de manière connue, les étapes suivantes :

- 5 a) élévation de la température à 50-80 degrés/minutes jusqu'au domaine de nucléation, généralement situé au voisinage du domaine de transformation du verre ;
- b) traversée de l'intervalle de nucléation (670-800°C) en une vingtaine de minutes ;
- 10 c) élévation de la température en 15 à 30 minutes jusqu'à la température T du palier de céramisation comprise entre 900 et 960°C ;
- d) maintien de la température T du palier de céramisation pendant un temps t de 10 à 25 minutes ;
- e) refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante.

15 On rappelle que dans le cadre de l'invention un cycle de céramisation d'une plaque de verre à base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  est un cycle de traitement thermique comportant un palier au bout duquel la plaque de verre à base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  comporte la phase cristalline  $\beta$ -quartz.

Pour réaliser les plaques vitrocéramiques conformes à l'invention et relatives aux exemples 1 à 5, on procède de la manière suivante :

#### EXEMPLE 1

- On effectue un cycle de traitement thermique en réalisant :
- une fois, de manière strictement identique, les étapes a) b) c) d) e) du cycle de céramisation décrit ci-dessus ;
- 25 - une fois, de manière strictement identique, les étapes a) b) d) e) du cycle de céramisation décrit ci-dessus ;
- préalablement aux étapes d) et e), une étape c') dans laquelle on élève en 15 à 30 minutes la température jusqu'à une température T' de l'ordre de 1050°C.

#### EXEMPLES 2, 3 ET 4

30 On effectue pour chacun de ces exemples un cycle de traitement thermique en réalisant :

- une fois, de manière strictement identique, les étapes a) b) et e) du cycle

de céramisation décrit ci-dessus ;

et, préalablement à l'étape e) :

- une étape c') dans laquelle on élève en 15 à 30 minutes la température jusqu'à la température T' respectivement de l'ordre de 1050, 1060, 1070°C ;

5 - une étape d') dans laquelle on maintient la température T' pendant un temps t' augmenté d'au moins 15 minutes par rapport au temps t.

#### EXEMPLE 5

On effectue un cycle de traitement thermique en réalisant neuf fois, de manière strictement identique, les étapes a) b) c) d) et e) du cycle de céramisation  
10 décrit ci-dessus.

#### EXEMPLES 6 ET 7

Les exemples comparatifs 6 et 7 sont relatifs à des plaques vitrocéramiques selon l'état de l'art produites en conditions industrielles, commercialisées respectivement par la Société EUROKERA et par la Société  
15 NIPPON ELECTRIC GLASS (NEG) et d'aspect respectivement brun transparent et blanc opaque

Les plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 1 à 5 ont toutes un aspect blanc « laiteux ».

Sur chacune des plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 3 à 5 on a réalisé différentes mesures et essais de caractérisation cristallographique,  
20 thermique et mécanique :

- 1/ on a réalisé tout d'abord une analyse par diffraction des rayons X. On a trouvé que toutes les plaques comportaient comme phase cristalline unique une solution solide de cristaux  $\beta$ -spodumène.

25 On a mesuré à l'aide de cette technique la taille des cristallites individuelles de ces cristaux, taille présentée dans le tableau 1 ci-dessous ;

2/ on a réalisé des essais de choc thermique en faisant subir aux plaques une différence de température de l'ordre de 700°C. Aucune casse n'est apparue. La dilatation thermique a été mesurée à l'aide d'un dilatomètre différentiel entre la  
30 température ambiante et 700°C ;

3/ on a mesuré la déformation au cours des tests de laboratoire. La plaque, une fois le cycle de traitement thermique effectué, est découpée à des dimensions 35 cm x 50 cm et placée sur un support de type marbre de mécanique. La

déformation est la valeur maximale de l'écart de côtes entre deux points de la diagonale, écart mesuré à l'aide d'un moyen mécanique du type palpeur. Nous considérons qu'une déformation inférieure à 0,6 mm mesurée dans les conditions de laboratoire est acceptable pour la fabrication de plaques en conditions industrielles.

On a enfin mesuré le module de rupture (M.D.R.). Les plaques ont d'abord été polies puis abrasées avec un abrasif de granulométrie contrôlé. On les a ensuite placées sur un support à trois billes et soumises à une contrainte axiale jusqu'à obtenir la fracturation.

Les résultats des mesures et essais pratiqués sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

	Taille des cristallites (nm)	Coefficient de dilatation thermique ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )	M.D.R (MPa)	Déformation (mm)
Exemple 1	70	9,6	110	0,1
Exemple 2	80	9,5	109	0,13
Exemple 3	80	9,5	106	0,15
Exemple 4	80	9,5	106	0,19
Exemple 5	80	9,2	137	0,2

On a enfin mesuré les valeurs spectrophotométriques des plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 1 à 5 selon l'invention ainsi que celles relatives aux exemples comparatifs 6 et 7.

On précise que les mesures des plaques relatives aux exemples 1 à 5 ont été effectuées à faces lisses et parallèles entre elles.

On précise également que les mesures de la transmission lumineuse  $T_L$  dans le domaine des longueurs d'onde du visible (intégrée entre 0,38  $\mu\text{m}$  et 0,78  $\mu\text{m}$ ) et du flou H (dont on rappelle qu'il est égal ici au rapport entre la transmission diffusion et la transmission totale à une longueur d'onde égale à 550 nm) ont été faites selon l'illuminant  $D_{65}$ .

On précise enfin que les mesures de la transmission infrarouge  $T_{IR}$  (intégrée entre 0,78  $\mu\text{m}$  et 2,15  $\mu\text{m}$ ) ont été effectuées selon la norme ISO 9050.

Les valeurs, intégrées à 4 mm d'épaisseur, sont indiquées, en pourcentage

dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

	$T_L$	H	$T_{IR}$
Exemple 1	6,43	100	44,84
Exemple 2	8,67	100	44,39
Exemple 3	8,01	100	42,20
Exemple 4	6,04	100	37,50
Exemple 5	30,92	76	79,85
Exemple 6	1,45	48	56,66
Exemple 7	0,31	*	14,93

\* La valeur du flou n'a pu être déterminée. Cela est dû au fait qu'il apparaît un phénomène de réfraction et non de diffusion lumineuse.

5 Du tableau 2 ci-dessus, il ressort clairement que visuellement les plaques selon l'invention se distinguent très largement des plaques selon l'art antérieur avec une augmentation sensible de la transmission lumineuse  $T_L$  et du flou H, et qu'elles présentent une transmission dans l'infrarouge tout à fait compatible avec l'utilisation d'éléments chauffants sous-jacents.

10 Cette compatibilité a d'ailleurs été corroborée par des essais de temps d'ébullition. Ces essais consistent à remplir une casserole avec un litre d'eau à une température de  $15 \pm 2^\circ\text{C}$ , puis à placer cette casserole sur la plaque vitrocéramique sous laquelle un élément chauffant radiant ou halogène est en état de marche et enfin à relever le temps pour que l'eau atteigne une température de  
15  $98^\circ\text{C}$  à partir de  $20^\circ\text{C}$ . Le temps relevé pour toutes les plaques vitrocéramiques relatives aux exemples 1 à 5 est sensiblement identique à celui relevé pour les exemples comparatifs 6 et 7.

20 Il va de soi que de nombreuses modifications peuvent être apportées à la plaque vitrocéramique et au procédé de fabrication décrits ci-dessus, sans sortir pour autant du cadre de l'invention. Ainsi, cumulativement ou alternativement, il est possible d'augmenter le niveau de diffusion lumineuse obtenu dans la plaque vitrocéramique conformément au procédé décrit ci-dessus par un autre moyen, par exemple par une modification de la texturation de surface d'au moins un des deux faces de la plaque.

REVENDICATIONS

1. Plaque vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants, **caractérisée en ce qu'elle** présente un flou d'au moins 50 %, de préférence supérieur à 70 %,   
5 **avantageusement supérieur à 90 %.**

2. Plaque selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente une transmission lumineuse  $T_L$  comprise entre 5 et 40 %, notamment entre 5 et 10 %, de préférence entre 6 et 9 %.

3. Plaque selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle**   
10 comporte comme phase cristalline une solution solide de cristaux de  $\beta$ -spodumène.

4. Plaque selon la revendication 3, **caractérisée en ce qu'elle** comporte comme phase cristalline unique une solution solide de cristaux de  $\beta$ -spodumène.

5. Plaque selon la revendication 3 ou 4, **caractérisée en ce que** la taille   
15 des cristallites individuelles des cristaux de  $\beta$ -spodumène est inférieure à 100 nm.

6. Plaque selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** présente un coefficient de dilatation thermique inférieur à  $15 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , notamment égal à  $9 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  dans le domaine de température de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $700^{\circ}\text{C}$ .

7. Plaque selon l'une quelconque des revendications précédentes,   
20 **caractérisée en ce qu'elle** a pour composition essentiellement en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

	$\text{SiO}_2$	63 - 70
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	18 - 22
25	$\text{Li}_2\text{O}$	2,5 - 4,5

8. Procédé de fabrication d'une plaque vitrocéramique à base d'oxyde de silicium, d'aluminium, de lithium, notamment destinée à couvrir des éléments chauffants, dans lequel on effectue au moins un cycle de céramisation d'une plaque de verre, ledit cycle de céramisation comportant un palier de céramisation   
30 d'une durée  $t$  à une température  $T$  aboutissant à la phase cristalline  $\beta$ -quartz, **caractérisé en ce qu'on** effectue un cycle de traitement thermique de durée  $t'$  et/ou à la température  $T'$  augmentée(s) par rapport respectivement à la durée  $t$  et/ou la température  $T$  d'au moins 5 %.

10

9. Procédé selon la revendication 8, **caractérisé en ce que** la différence  $T'-T$  est d'au moins  $40^{\circ}\text{C}$ , de préférence égale à  $100^{\circ}\text{C}$ .

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, **caractérisé en ce que** la différence  $t'-t$  est d'au moins 15 minutes.

5 11. Composition de verre utilisée pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en pourcentages pondéraux les oxydes suivants :

$\text{SiO}_2$  63 - 70

$\text{Al}_2\text{O}_3$  18 - 22

10  $\text{Li}_2\text{O}$  2,5 - 4,5

12. Dispositif de cuisson et/ou de maintien à haute température comportant une plaque vitrocéramique selon l'une des revendications 1 à 7, un ou plusieurs éléments chauffants tels qu'un élément radiant ou halogène et/ou un ou plusieurs brûleurs à gaz atmosphérique et/ou un ou plusieurs moyens de chauffage par  
15 induction.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 98/01676
---

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C03C10/00

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)  
 IPC 6 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 practical, search terms used)

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 437 228 A (CORNING FRANCE S.A.) 17 July 1991 see page 4, line 9 - line 42; claim 1 see page 5, line 30 - line 40 ---	1-12
X	US 4 192 665 A (K. CHYUNG ET AL.) 11 March 1980 see column 3, line 37 - line 61; claim 1; table 2 ---	1-12
X	US 4 057 434 A (H.L. RITTER) 8 November 1977 see column 6, line 24 - line 40; claim 1; table 2 ---	1-12
X	US 5 492 869 A (G.H. BEALL ET AL.) 20 February 1996 see column 4, line 42 - line 52 ---	1-12
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C.       Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>2 December 1998</b>	Date of mailing of the international search report  <b>09/12/1998</b>
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Reedijk, A</b>
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01676

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 461 839 A (H.L. RITTER) 24 July 1984 see column 3, line 3 - line 14 -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01676

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 437228      A	17-07-1991	FR 2657079 A CA 2031666 A DE 69105152 D DE 69105152 T ES 2067053 T HK 38095 A JP 4214046 A SG 28295 G US 5070045 A	19-07-1991 13-07-1991 22-12-1994 18-05-1995 16-03-1995 24-03-1995 05-08-1992 18-08-1995 03-12-1991
US 4192665      A	11-03-1980	US 4212678 A	15-07-1980
US 4057434      A	08-11-1977	NONE	
US 5492869      A	20-02-1996	NONE	
US 4461839      A	24-07-1984	DE 3345316 A	20-06-1984

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No  
PCT/FR 98/01676

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 C03C10/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 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 réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 437 228 A (CORNING FRANCE S.A.) 17 juillet 1991 voir page 4, ligne 9 - ligne 42; revendication 1 voir page 5, ligne 30 - ligne 40 ---	1-12
X	US 4 192 665 A (K. CHYUNG ET AL.) 11 mars 1980 voir colonne 3, ligne 37 - ligne 61; revendication 1; tableau 2 ---	1-12
X	US 4 057 434 A (H.L. RITTER) 8 novembre 1977 voir colonne 6, ligne 24 - ligne 40; revendication 1; tableau 2 --- -/--	1-12
<input checked="" 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  2 décembre 1998		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  09/12/1998
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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Reedijk, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .de Internationale No

PCT/FR 98/01676

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 492 869 A (G.H. BEALL ET AL.) 20 février 1996 voir colonne 4, ligne 42 - ligne 52 -----	1-12
X	US 4 461 839 A (H.L. RITTER) 24 juillet 1984 voir colonne 3, ligne 3 - ligne 14 -----	1-12

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation Mondiale de Propriété Industrielle No

PCT/FR 98/01676

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 437228	A	17-07-1991	FR 2657079 A CA 2031666 A DE 69105152 D DE 69105152 T ES 2067053 T HK 38095 A JP 4214046 A SG 28295 G US 5070045 A	19-07-1991 13-07-1991 22-12-1994 18-05-1995 16-03-1995 24-03-1995 05-08-1992 18-08-1995 03-12-1991
US 4192665	A	11-03-1980	US 4212678 A	15-07-1980
US 4057434	A	08-11-1977	AUCUN	
US 5492869	A	20-02-1996	AUCUN	
US 4461839	A	24-07-1984	DE 3345316 A	20-06-1984