

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

①1 N° de publication : **3 109 937**

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

②1 N° d'enregistrement national : **20 04521**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 03 C 10/00** (2019.12), C 03 C 10/04, C 03 C 10/12,
C 03 C 3/083, C 03 C 4/10, C 03 C 4/02

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Vitrocéramiques transparentes de quartz-? présentant une transmission spécifique.

②2 Date de dépôt : 07.05.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 12.11.21 Bulletin 21/45.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 13.05.22 Bulletin 22/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *EUROKERA Société en Nom
Collectif — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *BEUNET Lionel, FEVRE Tiphaine et
COMTE Marie.*

⑦3 Titulaire(s) : *EUROKERA Société en Nom Collectif.*

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

FR 3 109 937 - B1



Description

Titre de l'invention : Vitrocéramiques transparentes de quartz- β présentant une transmission spécifique

Domaine technique

[0001] Le contexte de la présente demande est celui des vitrocéramiques transparentes à faible dilatation, du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale. La présente demande a plus particulièrement pour objet :

- des vitrocéramiques transparentes, du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale, présentant une composition à basse teneur en lithium et contenant du CoO et du Fe₂O₃ comme agents colorants mais étant exempte de V₂O₅ à l'exception des traces inévitable de façon à garder une transmission adaptée pour laisser passer la lumière émise par des diodes électroluminescentes (DELs) blanches ; lesdites vitrocéramiques convenant parfaitement comme matériau constitutif de plaques de cuisson associées à un chauffage par induction, en particulier éclairées par des DELs blanches ;
- des articles constitués, au moins en partie, de ces vitrocéramiques ;
- des verres d'aluminosilicate de lithium, précurseurs de ces vitrocéramiques ;
- ainsi qu'un procédé d'élaboration de ces articles.

Technique antérieure

[0002] Des vitrocéramiques transparentes - du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale - existent depuis plus de 25 ans. Elles ont été décrites dans de nombreux documents brevets et notamment dans le brevet US 5 070 045 et la demande de brevet WO 2012/156444. Elles sont plus particulièrement utilisées comme matériau constitutif de plaques de cuisson, d'ustensiles de cuisson, de soles de four à micro-ondes, de vitres de cheminée, d'inserts de cheminée, de fenêtres de poêle et portes de four (notamment à pyrolyse et à catalyse), et de vitres pare-feu.

[0003] Pour l'obtention de telles vitrocéramiques (pour, plus précisément, l'élimination des inclusions gazeuses dans la masse du verre fondu précurseur), des agents d'affinage conventionnels, As₂O₃ et/ou Sb₂O₃, ont longtemps été utilisés. Au vu de la toxicité de ces deux éléments et des règlements de plus en plus sévères en vigueur, on a souhaité ne plus utiliser, dans la fabrication du verre précurseur, ces agents d'affinage (toxiques). Pour des considérations environnementales, l'utilisation d'halogènes, tels F et Br, qui auraient pu se substituer, au moins en partie, auxdits agents d'affinage conventionnels, As₂O₃ et Sb₂O₃, n'est aussi plus souhaitée. SnO₂ a été proposé comme

agent d'affinage de substitution (voir notamment les enseignements des documents brevets US 6 846 760, US 8 053 381, WO 2012/156444, US 9 051 209 et US 9 051 2010). Il est de plus en plus utilisé. Toutefois, à une température d'affinage similaire, il se révèle moins efficace qu' As_2O_3 . De manière générale, et donc tout particulièrement dans un contexte d'utilisation de SnO_2 comme agent d'affinage, pour faciliter l'affinage, il est intéressant d'avoir des verres (précurseurs) avec de faibles viscosités à haute température.

[0004] En référence aux moyens de chauffage associés à de telles plaques de cuisson (moyens de chauffage radiant ou moyens de chauffage par induction), les exigences quant aux valeurs du coefficient de dilatation thermique (linéaire) (CTE) du matériau constitutif desdites plaques sont plus ou moins sévères :

- les plaques utilisées avec des chauffages radiants peuvent être portées à des températures aussi élevées que 725°C et, pour résister aux chocs thermiques et aux gradients thermiques qui se créent en leur sein, leur CTE est faible, généralement compris entre $\pm 10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de préférence entre $\pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, entre 25 et 700°C ; le lithium est en général l'élément clé qui permet d'atteindre ces valeurs de CTE ;

- les plaques utilisées avec des chauffages par induction conventionnels sont soumises à des températures moins élevées (des températures n'atteignant qu'exceptionnellement 450°C , généralement d'au maximum 400°C). Les chocs thermiques, auxquels elles sont soumises, sont donc moins violents ; le CTE desdites plaques peut être plus élevé. Ainsi une vitrocéramique avec un CTE dans la gamme $\pm 14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ entre 25°C à 700°C peut être utilisée.

[0005] Actuellement, les fabricants utilisent très couramment les mêmes types de vitrocéramiques pour ces différents types de chauffage. Toutefois il y a un besoin de disposer de matériaux spécifiques pour les plaques utilisées avec des chauffages par induction qui deviennent de plus en plus populaires. Ces développements s'orientent dans deux directions :

- baisse des coûts ;
- besoin d'avoir des matériaux ayant des caractéristiques de transmission optique particulières.

[0006] Le lithium est un des constituants principaux de ces vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium (LAS), transparentes, contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale). Actuellement, il est présent, dans la composition desdites vitrocéramiques, généralement à des teneurs de 2,5 à 4,5 %, plus généralement à des teneurs de 3,6 à 4,0 %, en masse (exprimées en Li_2O). Il intervient essentiellement comme constituant de la solution solide de quartz- β . Il permet d'obtenir au sein de la vitrocéramique des valeurs de CTE faibles voire nulles. Il constitue un agent fondant du verre précurseur particulièrement performant (son impact se mesure tout

particulièrement sur la viscosité à haute température). A ce jour, l'approvisionnement en lithium est plus aléatoire que dans le passé. En tout état de cause, cet élément coûte plus cher. L'explication de la récente pression sur la disponibilité et le prix du lithium réside dans la demande croissante de celui-ci pour élaborer des batteries au lithium. Il est donc intéressant d'en limiter la teneur tout en gardant des propriétés similaires aux verres précurseurs de façon à assurer la compatibilité avec le procédé de fabrication et des propriétés appropriées aux vitrocéramiques.

[0007] Pour des raisons esthétiques, il est par ailleurs souhaitable que les plaques, même transparentes, ne laissent pas voir les éléments qui sont placés en dessous, tels que les inducteurs, le câblage électrique et les circuits de commande et de contrôle du dispositif de cuisson. Un opacifiant peut être déposé en face inférieure desdites plaques ou le matériau constitutif de celles-ci peut être fortement coloré. Dans ce dernier cas, un niveau minimum de transmission doit tout de même être conservé pour que l'affichage, indiqué grâce à de la lumière émise par des DELs placées sous la plaque, soit visible.

[0008] Les vitrocéramiques sont en général colorées à l'aide de V_2O_5 présent dans le matériau constitutif : les matériaux résultants sont très fortement colorés et apparaissent noirs en réflexion et ont en général une transmission intégrée significative (>5% pour un matériau de 4 mm d'épaisseur) dans la partie orange-rouge du spectre visible (>600nm). En conséquence ces vitrocéramiques sont très bien adaptées aux DELs rouges. Toutefois les DELs bleues et blanches sont de plus en plus populaires et leur utilisation nécessite une courbe adaptée de transmission des vitrocéramiques.

[0009] L'art antérieur a déjà décrit des verres précurseurs de vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium (LAS), transparentes, contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale) ainsi que les vitrocéramiques associées, qui présentent des compositions à plus ou moins forte teneur en lithium. Ainsi :

- le brevet US 9 446 982 décrit des vitrocéramiques transparentes colorées du type aluminosilicate de lithium (LAS) contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale et renfermant des teneurs en lithium (exprimées en Li_2O) de 2 à moins de 3 % en masse (d'au moins 2 % en masse, en référence à la gestion de la cristallisation) et des teneurs en magnésium (exprimées en MgO) de 1,56 à 3 % en masse, en référence à la valeur recherchée du CTE. Des valeurs de CTE entre 10 et $25 \times 10^{-7} K^{-1}$, entre la température ambiante et $700^\circ C$, sont recherchées, pour les vitrocéramiques décrites, en référence au problème technique de la compatibilité desdites vitrocéramiques et de leur décoration ;

- la demande de brevet US 2015/0197444 décrit des vitrocéramiques transparentes de type aluminosilicate de lithium (LAS) contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale et présentant une courbe de transmission contrôlée.

Les compositions décrites, exemptes d'As₂O₃ et de Sb₂O₃, renferment, comme agent d'affinage, de l'oxyde d'étain (SnO₂). Elles renferment généralement de 2,5 à 4,5 % en masse de Li₂O. Les compositions exemplifiées renferment de fortes teneurs en Li₂O, de 3,55 % à 3,80 % en masse ;

- le brevet US 9 018 113 décrit des vitrocéramiques transparentes colorées présentant une courbe de transmission optimisée dans les domaines visible et infra-rouge utilisables comme plaques de cuisson associées à un chauffage par induction. Leur composition renferme de 1,5 % à 4,2 % en masse de Li₂O ; les compositions exemplifiées renferment toutes des teneurs en Li₂O supérieures à 2,9 % en masse ; la transmission des DELs blanches n'est pas mentionnée.

- la demande de brevet DE 10 2018 110 855 décrit des vitrocéramiques transparentes présentant un CTE de $\pm 10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (entre 20 et 700°C), dont la composition renferme de 3,0 à 3,6 % en masse de Li₂O (de préférence de 3,2 à 3,6 % en masse de Li₂O) et, à titre de colorants, V₂O₅ ou MoO₃.

- enfin, la demande FR18 60378 a montré que des teneurs en LiO₂ dans la gamme de 2 à 2,9 % en poids sont suffisantes pour obtenir des vitrocéramiques ayant la valeur requise en CTE dans le cadre de plaques utilisées avec des chauffages par induction. Toutefois comme indiqué ci-dessus du V₂O₅ est toujours utilisé en tant qu'agent colorant, lorsqu'un tel agent colorant est nécessaire.

[0010] La question de la transmission de la lumière émise par des diodes blanches ou bleues a été abordée de plusieurs façons. Les brevets ci-dessous présentent différentes solutions :

- le brevet EP2435378B2 décrit des vitrocéramiques qui transmettent suffisamment entre 450 et 480 nm pour permettre la transmission de la lumière émise par des DELs bleues. Ces vitrocéramiques contiennent CoO et V₂O₅ comme éléments colorants. La transmission de lumière blanche n'est pas mentionnée ;

- Le brevet US10415788B2 revendique une vitrocéramique dont le spectre optique permet l'affichage d'une DEL à double bande d'émission ;

- Le brevet US10575371B2 revendique un appareil de cuisson composé d'éléments chauffants, de DELs bleues ou blanches, d'une vitrocéramique colorée par V₂O₅ de TL comprise entre 2,3 et 40% et présentant une transmission supérieure à 0,6% entre 420 et 480 nm et d'une couche opacifiante en face inférieure. La présence de cette couche rend le procédé de fabrication plus complexe et donc plus coûteux ;

- Le brevet US9371977B2 revendique un article avec une zone d'affichage en couleur composé d'une vitrocéramique (TL comprise entre 0,8 et 40% et $T > 0,1\%$ entre 420 et 780 nm), d'une source lumineuse et d'un filtre. Ce dispositif permet l'affichage d'une autre couleur que le rouge. La présence de ce filtre rend le procédé de fabrication plus complexe et donc plus coûteux ;

- La demande DE102018110908 propose des vitrocéramiques transparentes colorées avec une courbe de transmission adaptée pour rendre visible sans distorsion la lumière émise par des DELs blanches. Ceci est obtenu par addition de MoO_3 . Cet élément n'est pas du tout commun dans les verres et la matière première correspondante est onéreuse. Pour apporter la coloration souhaitée, le molybdène doit être sous une forme réduite dans la vitrocéramique. En conséquence la coloration dépend de la teneur en les autres éléments qui peuvent interagir avec le molybdène (étain, vanadium, fer..), elle dépend aussi des températures de fusion, d'affinage et de traitement thermique (dit de « céramisation ») qui jouent sur l'état rédox du matériau.

- Le brevet CN104609733 revendique des vitrocéramiques exemptes d'oxyde de vanadium et compatibles avec des DELs bleues, rouges et blanches. La coloration est obtenue par ajout de CoO , NiO et Fe_2O_3 . Les compositions revendiquées contiennent une teneur en TiO_2 comprise entre 2 et 3 %. Les coefficients de dilatation reportés pour les exemples sont supérieurs à $14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Exposé de l'invention

[0011] Il existe donc toujours un besoin de trouver de nouvelles vitrocéramiques bon marché utilisables comme plaques de cuisson associées à un chauffage par induction et pouvant laisser passer la lumière des DELs blanches. Pour faciliter le procédé de fabrication et que ce dernier soit économique, il est souhaitable que la coloration de ces nouvelles vitrocéramiques ne dépende pas ou peu des conditions rédox et que l'ajout d'éléments réducteurs soit évité, de même que l'usage de matières premières coûteuses. De même la visibilité de la lumière blanche doit être obtenue sans ajout d'opacifiant ou de filtre.

[0012] Il est par ailleurs vivement souhaitable que les verres précurseurs desdites vitrocéramiques présentent des propriétés similaires à celles des verres précurseurs des vitrocéramiques fabriquées à ce jour, de sorte que le procédé industriel soit très aisément transposable.

[0013] La figure 1 donne des exemples de spectre d'émission de DELs blanches commerciales. Ces spectres se caractérisent par deux bandes d'émission, une assez intense entre 430 et 480nm et une moins intense entre 480 et 700 nm. Chaque DEL est en effet caractérisée par une température de couleur qui correspond à la température à laquelle le corps noir aurait une émission présentant la même couleur. Dans un diagramme colorimétrique, les couleurs des DELs blanches sont donc proches du lieu de Planck. (Sur le diagramme de chromaticité, le lieu de Planck est une courbe représentant les couleurs du corps noir en fonction de sa température. La figure 4 représente dans un diagramme de chromaticité CIExy le lieu de Planck.

[0014] Pour que la lumière émise par la DEL apparaisse blanche à travers la plaque de vitro-

céramique, il faut :

- que la vitrocéramique présente une transmission significative dans ce domaine de longueur d'onde (430 à 700 nm) et
- que cette transmission soit uniforme de façon à ce que la couleur émise par la diode soit aussi peu déformée que possible.

[0015] La transmission d'une vitrocéramique ne pouvant être parfaitement constante dans tout cet intervalle de longueur d'onde, il est souhaitable que, pour que la lumière émise par la DEL apparaisse blanche à travers la vitrocéramique, la transmission de cette dernière soit telle que la couleur de la DEL vue à travers la plaque soit proche du lieu de Planck.

[0016] Des spécifications du cahier des charges pour les vitrocéramiques en cause sont précisées ci-après :

- elles doivent présenter un CTE (coefficient de dilatation thermique) compris entre $\pm 14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, entre 25 et 700°C ($-14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})} \leq +14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), avantageusement compris entre $\pm 11 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ($-11 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \leq \text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})} \leq +11 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), $\text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})}$ acceptable donc pour une utilisation avec des moyens de chauffage par induction conventionnelle (on comprend que ledit $\text{CTE}_{(25-700^\circ\text{C})}$ est inférieur ou égal à $14 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, avantageusement à $11 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) et/ou

- à l'épaisseur d'utilisation envisagée (plaques de typiquement 1 à 8 mm d'épaisseur, de plus généralement 2 à 5 mm d'épaisseur et souvent de 4 mm d'épaisseur), lesdites vitrocéramiques doivent présenter une transmission intégrée, TL ou Y (%) faible, d'au moins 0,8% mais inférieure à 10% avantageusement d'au moins 0,8% mais inférieure à 5%, très avantageusement inférieure à 2% afin de cacher les éléments sous la plaque de cuisson, et/ou un pourcentage de diffusion (niveau de flou ou diffusion ou « haze » (%)) inférieur à 12%, avantageusement inférieur à 6%, très avantageusement à 2%. A ces niveaux, il a été vérifié expérimentalement que la diffusion n'a pas d'impact significatif sur la visibilité des afficheurs. Des mesures de transmission sont effectuées, par exemple, en utilisant un spectrophotomètre équipé d'une sphère intégratrice. A partir de ces mesures, sont calculés la transmission intégrée (TL ou Y (%)) dans le domaine visible (entre 380 et 780 nm) et le pourcentage de diffusion ou « haze » (%) selon la norme ASTM D 1003-13 du 15 avril 2013 (sous illuminant D65 avec observateur 2°), et/ou

- elles doivent présenter en transmission des coordonnées colorimétriques dans l'espace CIExy, pour un illuminant D65 avec un observateur à 2°, qui soient à l'intérieur de la douzième ellipse de McAdam ayant pour centre le point ayant les coordonnées trichromatiques suivantes $x=0,44$ $y=0,38$ $Y=1,8$ %. Il a été déterminé expérimentalement que la couleur de DELs blanches, vue à travers des vitrocéramiques qui présentent cette caractéristique, est proche du lieu de Planck ; et/ou

- à l'épaisseur d'utilisation envisagée (plaques de typiquement 1 à 8 mm d'épaisseur, de plus généralement 2 à 5 mm d'épaisseur et souvent de 4 mm d'épaisseur), lesdites vitrocéramiques doivent présenter, de préférence, une transmission optique pour une longueur d'onde de 950 nm ($T_{950\text{nm}}$) comprise entre 40 et 70%, et de façon encore plus préférée entre 50 et 70%, ce qui permet l'utilisation de touches de contrôle électroniques infra-rouge, émettant et recevant à cette longueur d'onde ;

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

- a) ledit verre précurseur doit présenter une faible température de liquidus ($< 1400^\circ\text{C}$) et/ou une forte viscosité au liquidus ($> 400 \text{ Pa.s}$, de préférence $> 700 \text{ Pa.s}$), ce qui facilite son formage ; et/ou, avantageusement et,

-b) ledit verre précurseur doit posséder une faible viscosité à haute température ($T(30\text{Pa.s}) \leq 1640^\circ\text{C}$, avantageusement $\leq 1630^\circ\text{C}$), ce qui facilite son affinage.

[0017] Il est par ailleurs vivement opportun que ledit verre précurseur puisse être transformé en vitrocéramique en un temps court (< 3 heures) et que ledit verre précurseur présente une résistivité (électrique), à une viscosité de 30 Pa.s , inférieure à $50 \Omega.\text{cm}$ (de préférence inférieure à $20 \Omega.\text{cm}$). L'homme du métier concevra (à la considération de la composition des vitrocéramiques énoncées ci-après) que l'obtention de cette dernière propriété opportunément requise pour le verre précurseur, ne pose pas de difficultés particulières.

[0018] Les inventeurs ont établi l'existence de vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale), dont la composition renferme donc peu de lithium (au maximum 3,3 % en masse de Li_2O) et qui répondent positivement au cahier des charges ci-dessus sans utilisation de V_2O_5 comme agent colorant. Ceci a été obtenu grâce à l'utilisation d'un mélange précis de CoO , Fe_2O_3 et de TiO_2 . En effet l'augmentation de la teneur en TiO_2 au détriment de ZrO_2 a permis une diminution significative de la transmission dans la gamme 550-650 nm. De façon surprenante cette diminution significative de la transmission n'est observée que dans des vitrocéramiques avec des teneurs limitées en Li_2O . La présence de CoO de son côté permet de conserver la transmission dans le bleu et celle de Fe_2O_3 permet la diminution de la transmission totale. Cette coloration des vitrocéramiques dépend peu de l'état rédox du verre.

[0019] Lesdites vitrocéramiques constituent le premier objet de la présente demande. De façon caractéristique, ces vitrocéramiques présentent la composition, exprimée en pourcentages en masse d'oxydes, ci-dessous :

62 à 67,5 % de SiO_2 ,

18 à 22 % d' Al_2O_3 ,

2,5 à 3,3 % de Li_2O ,

0 à 1,5 % de MgO ,

1 à 3,5 % de ZnO ,

0 à 4 % de BaO ,

0 à 4 % de SrO ,

0 à 2 % de CaO ,

3,1 % à 5 % de TiO_2 ,

0,5 à 1,3 % de ZrO_2 ,

0 à 1 % de Na_2O ,

0 à 1 % de K_2O ,

0 à 3 % de P_2O_5 ,

0,02 à 0,1 % de CoO

0,05 à 0,25 % de Fe_2O_3

avec $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,8$,

et éventuellement jusqu'à 2 % d'au moins un agent d'affinage,

la composition étant exempte de V_2O_5 à l'exception des traces inévitable.

[0020] A propos de chacun des ingrédients, entrant (ou susceptible d'entrer) en les teneurs indiquées (les valeurs extrêmes de chacune des plages indiquées (plages principales et « sous-plages », avantageuses, préférées : voir ci-dessus et ci-dessous) faisant partie intégrante desdites plages), dans la composition indiquée ci-dessus, on peut préciser ce qui suit. On rappelle, à toutes fins utiles, que les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques.

[0021] **SiO_2** (62-67,5 %) : la teneur en SiO_2 (≥ 62 %) doit convenir à l'obtention d'un verre précurseur (de la vitrocéramique) suffisamment visqueux, pour garantir une valeur minimale de viscosité au liquidus. La teneur en SiO_2 est limitée à 67,5 %, dans la mesure où plus la teneur en SiO_2 est élevée, plus la viscosité à haute température du verre est élevée et donc plus le verre est difficile à fondre. De manière préférée, la teneur en SiO_2 est comprise entre 62,5 et 66 % (bornes incluses).

[0022] **P_2O_5** (0-3 %) : cet élément est éventuellement présent. Pour être efficace, lorsqu'il est présent, il l'est généralement à au moins 0,5 %. En substitution de SiO_2 , P_2O_5 permet de diminuer la température de liquidus, en particulier dans le cas d'une teneur en ZnO importante (i.e. $> 2,5$ %). De manière avantageuse, pour obtenir un effet significatif sur la température de liquidus, P_2O_5 , présent, l'est à une teneur comprise entre 1 % et 3 % (bornes incluses). Quand la teneur en Li_2O est faible (inférieure à 2,8%) il contribue à obtenir un CTE suffisamment faible. Toutefois, en quantité trop importante, il a été observé que la transmission augmente. On peut incidemment noter, qu'en l'absence de tout ajout de P_2O_5 , on peut en trouver dans la composition du verre

(apporté en tant qu'impureté dans au moins une des matières premières utilisées ou dans le calcin (de verre et/ou vitrocéramique) utilisé), à l'état de traces, généralement en une teneur maximale de 1000 ppm (0,1 %).

- [0023] **Al₂O₃** (18-22 %): Al₂O₃ est un des constituants des cristaux de quartz-β. Des quantités excessives d'Al₂O₃ (>22 %) rendent la composition plus apte à dévitrifier (en cristaux de mullite ou autres), ce qui n'est pas souhaitable. A l'inverse, des quantités trop faibles d'Al₂O₃ (< 18 %) sont défavorables à la nucléation et à la formation de petits cristaux de quartz-β. Une teneur en Al₂O₃ de 19% à 21 % (bornes incluses) est avantageuse.
- [0024] **Li₂O** (2,5–3,3 %) : Li₂O est un des éléments constitutifs des cristaux de quartz-β. La dilatation thermique diminue lorsque sa teneur augmente. Si la teneur en Li₂O est supérieure à 3,3 %, la coloration induite par TiO₂ n'est pas suffisante et les critères de transmission ne sont pas atteints. Pour des raisons de coût, ladite teneur est avantageusement d'au maximum 3 %, Une teneur minimale de 2,5 est néanmoins nécessaire pour pouvoir garder des caractéristiques de CTE satisfaisantes. Pour obtenir un CTE satisfaisant, la condition :
- $$(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,8$$
- doit par ailleurs être respectée.
- [0025] **MgO** (0-1,5 %) et **ZnO** (1-3,5 %) : les inventeurs ont obtenu le résultat recherché en faisant intervenir, en les quantités indiquées, ZnO et éventuellement aussi MgO. Le magnésium et le zinc peuvent se substituer au lithium dans les cristaux de solution solide de quartz-β.
- [0026] **MgO** (0-1,5 %) : cet élément est éventuellement présent. Pour être efficace, lorsqu'il est présent, il l'est généralement à au moins 0,1 %, en particulier au moins 0,3%. Cet élément diminue la viscosité du verre précurseur à haute température. Il impacte moins la dévitrification que ZnO (voir ci-après) mais il augmente beaucoup le CTE de la vitrocéramique. C'est pourquoi sa teneur, lorsqu'il est présent, est limitée à 1,5%. Présent, il l'est avantageusement entre 0,1% et 1, 4% (bornes incluses), en particulier entre 0,1% et 1,37% (bornes incluses), plus particulièrement entre 0,1 et 1,35% (bornes incluses), encore plus particulièrement entre 0,1% et 1,3% (bornes incluses). En tout état de cause, la condition $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,8$ doit être respectée.
- [0027] **ZnO** (1-3,5 %) : cet élément permet aussi de diminuer la viscosité du verre précurseur à haute température Par rapport à Li₂O, il augmente le CTE de la vitrocéramique, mais ceci, de façon modérée, ce qui permet d'obtenir des vitrocéramiques avec des CTE inférieurs à $14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ entre 25 et 700°C . En quantité trop importante, il provoque une dévitrification inacceptable.
- [0028] **TiO₂** (3,1-5 %) : TiO₂ permet la nucléation en association avec ZrO₂: ces deux

éléments permettent la formation d'un grand nombre de germe et la formation de cristallites de quartz- β de petite taille. La formation d'une grande quantité de cristallites de quartz- β est clé pour obtenir le CTE requis. Tandis que la faible taille des cristallites permet d'obtenir un matériau transparent. Une teneur trop élevée en TiO_2 rend difficile l'obtention d'une vitrocéramique transparente car la transformation en spodumène- β devient très rapide et difficile à contrôler et la diffusion augmente. De manière préférée, la teneur en TiO_2 est comprise entre 3,2 et 5 % (bornes incluses).

[0029] **ZrO₂** (0,5-1,3 %) : ZrO_2 est obligatoirement présent. L'exemple comparatif F montre l'effet de l'absence de cet élément. Comme indiqué ci-dessus ZrO_2 , permet avec TiO_2 la nucléation du verre précurseur et la formation d'une vitrocéramique transparente. La présence conjointe des deux éléments permet une optimisation de la nucléation. En raison de la relativement faible teneur en ZrO_2 on obtient des températures de liquidus relativement faibles (et une forte viscosité au liquidus), ce qui est avantageux pour la fabrication. En quantité supérieure à 1,3 % on observe que la transmission de la vitrocéramique devient trop élevée et sa couleur inacceptable. En trop grande quantité, ZrO_2 conduit également à une dévitrification inacceptable. ZrO_2 est avantageusement présent à une teneur comprise entre 0,6% et 1,3 % (bornes incluses), très avantageusement présent à une teneur comprise entre 0,6 % et 1 % (bornes incluses).

[0030] **BaO** (0-4 %), **SrO** (0-4 %), **CaO** (0-2 %), **Na₂O** (0-1 %) et **K₂O** (0-1 %) : ces éléments sont éventuellement présents. Pour être efficace, chacun d'entre eux, lorsqu'il est présent, l'est généralement à au moins 1000 ppm (0,1 %). Ces éléments restent dans le verre résiduel de la vitrocéramique. Ils diminuent la viscosité du verre précurseur à haute température, ils facilitent la dissolution de ZrO_2 et limitent la dévitrification en mullite mais ils augmentent le CTE des vitrocéramiques. C'est pourquoi la condition :

$$(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,8$$

doit être respectée pour avoir un CTE suffisamment faible.

[0031] On peut noter que **SrO** n'est généralement pas présent, en tant que matière première ajoutée. Dans un tel contexte (de SrO non présent en tant que matière première ajoutée), si SrO est présent, c'est seulement à l'état de traces inévitables (< 100 ppm), apporté en tant qu'impureté dans au moins une des matières premières utilisées ou dans le calcin (de verre et/ou de vitrocéramique) utilisé.

[0032] **Agents colorants** : la transmission requise a été obtenue grâce à l'ajout de **CoO** (0,02 à 0,1 % bornes incluses) et de **Fe₂O₃** (0,05-0,25 % bornes incluses, avantageusement 0,05–0,15 %, bornes incluses). CoO permet de maintenir la transmission requise dans le bleu alors que Fe_2O_3 tend à décroître la transmission globale. D'autres agents colorants peuvent être ajoutés tels que des oxydes d'éléments de transition ou

de terres rare (NiO, Nd₂O₃, Er₂O₃, ...). Avantageusement la présence de NiO est exclue à l'exception des impuretés inévitables. Toutefois, la composition des vitrocéramiques est exempte de V₂O₅ (en dehors des impuretés inévitables, au maximum 30 ppm). En effet l'oxyde de vanadium conduit à une absorption très dissymétrique dans le domaine du visible (une forte absorption entre 400 et 550 nm environ et très faible au-dessus de 550 nm) qui est très désavantageux pour l'application visée. Il est également préférable de ne pas utiliser d'oxyde de chrome qui conduit à une absorption forte entre 400 et 450 nm. Ceci est montré dans l'exemple comparatif A.

[0033] Parmi les agents colorants, Fe₂O₃ a une place à part. Il a un effet sur la couleur et il est en fait souvent présent, en plus ou moins grande quantité, comme impureté (provenant par exemple des matières premières). Il n'est toutefois pas exclu d'en ajouter pour ajuster la couleur. Sa présence autorisée « en quantité importante » dans la composition des vitrocéramiques de la présente demande permet d'utiliser des matières premières moins pures et donc souvent moins chères.

[0034] L'ajout de ces éléments colorants permet de répondre au cahier des charges en référence aux exigences ci-après (formulées pour l'épaisseur d'utilisation, typiquement de 1 à 8 mm, plus généralement de 2 à 5 mm et souvent de 4 mm):

- avoir une transmission intégrée (TL ou Y) d'au moins 0,8% mais inférieure à 10 %, avantageusement d'au moins 0,8% mais inférieure à 5%, très avantageusement d'au moins 0,8% mais inférieure à 2 %, afin de cacher les éléments sous la plaque de cuisson ;

- avoir un pourcentage de diffusion (flou, diffusion ou « haze » (%)) inférieur à 12 %, avantageusement inférieur à 6 %, très avantageusement à 2 % ;

- présenter en transmission des coordonnées colorimétriques dans l'espace CIExy, pour un illuminant D65 avec un observateur à 2°, qui soient comprises à l'intérieur de la douzième ellipse de McAdam ayant pour centre le point ayant les coordonnées trichromatiques suivantes $x=0,44$, $y=0,38$ et $Y=1,8$ %. Il a été déterminé expérimentalement que la couleur de DELs blanches, vue à travers des vitrocéramiques qui présentent cette caractéristique, est proche du lieu de Planck. Les coordonnées de cette ellipse ont été obtenues comme décrit dans l'article « Specification of Small Chromaticity Differences » de David L. MacAdam, J.O.S.A. (43) pages 18 et suivantes (1943). Les éléments de cette ellipse sont a (demi grand axe) : 0,0074, b (demi petit axe) : 0,00134 et θ (orientation) : 48,39°. Si on utilise une DEL commerciale (par exemple la DEL Lite TC commercialisée par la société EGO), on observe que les vitrocéramiques de l'invention permettent de voir une couleur blanche. Si on mesure les coordonnées trichromatiques en utilisant cette DEL comme illuminant, les couleurs obtenues se trouvent en effet proche du lieu de Planck.

- tout en gardant de préférence une transmission optique pour une longueur d'onde

de 950 nm T_{950nm} comprise entre 40 et 70 %, de préférence entre 50 et 70 %, ce qui permet l'utilisation de touches de contrôle électroniques infra-rouge, émettant et recevant à cette longueur d'onde.

- [0035] **Agent(s) d'affinage** : la composition des vitrocéramiques de la présente demande renferme avantageusement au moins un agent d'affinage, tel qu' As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 , un chlorure, un fluorure ou un mélange de ceux-ci. Ledit au moins un agent d'affinage est présent en une quantité efficace (pour assurer un affinage chimique), ne dépassant conventionnellement pas 2 % en masse. Il est ainsi généralement présent entre 0,05% et 2 % en masse (bornes incluses). De façon préférée, pour des raisons environnementales, l'affinage est obtenu en utilisant SnO_2 , généralement de 0,05 % à 0,6 % (bornes incluses) en masse de SnO_2 et, plus particulièrement, de 0,15 % à 0,4 % (bornes incluses) en masse de SnO_2 . Dans ce cas, la composition des vitrocéramiques de la présente demande ne renferme ni As_2O_3 , ni Sb_2O_3 , ou ne renferme que des traces inévitables d'au moins l'un de ces composés toxiques ($As_2O_3 + Sb_2O_3 < 1000$ ppm). Si des traces de l'un au moins de ces composés sont présentes, c'est à titre de produit contaminant ; c'est par exemple dû à la présence, dans la charge de matières premières vitrifiable, de matériaux recyclés type calcin (issus d'anciens verres et/ou d'anciennes vitrocéramiques affinées avec ces composés). Dans ce cas, la coprésence d'au moins un autre agent d'affinage, tel CeO_2 , un chlorure et/ou un fluorure n'est pas exclu mais, de préférence, SnO_2 est utilisé comme unique agent d'affinage.
- [0036] Notons que l'absence d'une quantité efficace d'agent(s) d'affinage chimique, voire que l'absence de tout agent d'affinage chimique, n'est pas totalement exclue ; l'affinage mis en œuvre l'étant alors thermiquement. Cette variante non exclue n'étant en aucune façon préférée.
- [0037] Pour ce qui concerne la condition à respecter : **le rapport ($0,74 MgO + 0,19 BaO + 0,29 SrO + 0,53 CaO + 0,48 Na_2O + 0,32 K_2O$) / $Li_2O < 0,8$** , essentiellement donc en référence au CTE de la vitrocéramique, on a compris que les éléments de la somme du numérateur ont été pondérés, en fonction de leur masse molaire, au vu du dénominateur ramené à une mole de Li_2O . On rappelle, à toutes fins utiles, que les teneurs des oxydes sont exprimées en pourcentages en masse.
- [0038] Les ingrédients, entrant ou susceptibles d'entrer dans la composition des vitrocéramiques de la présente demande, identifiés ci-dessus (SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , SrO , CaO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , CoO , agent(s) d'affinage et autres agents colorant(s)), peuvent tout à fait représenter 100 % en masse de la composition des vitrocéramiques de la présente demande mais il ne saurait a priori être totalement exclu la présence d'au moins un autre composé, en faible quantité (généralement inférieure ou égale à 3 % en masse), n'affectant pas substantiellement les propriétés des vitrocéramiques. Les composés suivants peuvent notamment être

présents, à une teneur totale inférieure ou égale à 3 % massique, chacun d'eux à une teneur inférieure ou égale à 2 % massique : B_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 et MoO_3 . Pour ce qui concerne B_2O_3 , il est donc possiblement présent (0-2 %). Présent, pour être efficace, notamment pour améliorer la fusibilité du verre précurseur, il l'est généralement à au moins 0,5 %. Présent, il l'est plus généralement de 0,5 à 1,5 %. Toutefois, en fait, B_2O_3 est rarement présent comme matière première ajoutée, il ne l'est généralement qu'à l'état de traces (à des teneurs inférieures à 0,1 %). En effet, B_2O_3 favorise la formation de spodumène- β et l'apparition de diffusion (ou flou ou « haze »). Ainsi la composition des vitrocéramiques de la présente demande est-elle avantageusement exempte, à l'exception de traces inévitables, de B_2O_3 .

- [0039] Les ingrédients, entrant ou susceptibles d'entrer dans la composition des vitrocéramiques de la présente demande, identifiés ci-dessus (SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 , Li_2O , MgO , ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , BaO , SrO , CaO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , CoO , agent(s) d'affinage et autres agents colorant(s)), représentent donc au moins 97 % en masse, voire au moins 98 % en masse, voire au moins 99 % en masse, voire même 100 % en masse (voir ci-dessus) de la composition des vitrocéramiques de la présente demande.
- [0040] Les vitrocéramiques de la présente demande contiennent donc SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , ZnO et MgO comme constituants essentiels de la solution solide de quartz- β (voir ci-dessous). Cette solution solide de quartz- β représente la phase cristalline principale. Cette solution solide de quartz- β représente généralement plus de 80 % en masse de la fraction totale cristallisée. Elle représente généralement plus de 85 % en masse de ladite fraction totale cristallisée.
- [0041] La vitrocéramique peut contenir d'autres phases cristallines en faible teneur. Par exemple :
- Du spodumène- β . En quantité supérieure à 8% en masse de ladite fraction totale cristallisée, il conduit à une diffusion inacceptable.
 - Des solutions solides de spinelle. La formation de ces phases est favorisée par les relativement fortes teneurs en ZnO et TiO_2 . En quantité supérieure à 10% en masse de ladite fraction totale cristallisée, elles conduisent à une dilatation inacceptable. En faible quantité, elles pourraient favoriser l'obtention d'une couleur satisfaisante.
- [0042] Les vitrocéramiques de la présente demande renferment également d'environ 20 % à environ 50 %, de préférence d'environ 20% à environ 45% en masse de verre résiduel. Une trop grande quantité de verre résiduel conduit à une dilatation inacceptable.
- [0043] Les vitrocéramiques de la présente demande présentent donc un coefficient de dilatation thermique compris entre $\pm 14 \times 10^{-7} K^{-1}$, avantageusement entre $\pm 11 \times 10^{-7} K^{-1}$, entre 25 et 700°C, (voir ci-dessus).
- [0044] Selon son deuxième objet, la présente demande concerne des articles constitués, au moins en partie, d'une vitrocéramique de la présente demande telle que décrite ci-

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

[0045] Selon son troisième objet, la présente demande concerne l'utilisation d'une vitrocéramique de la présente demande, comme substrat d'un élément choisi parmi une plaque de cuisson et un vitrage, en particulier d'ustensiles de cuisson, de soles de four à micro-ondes, de portes de four, colorés. Plus particulièrement il s'agit d'un substrat d'une plaque de cuisson, encore plus particulièrement adaptées pour utilisation avec des moyens de chauffage par induction conventionnels.

[0046] Selon son quatrième objet, la présente demande concerne les verres d'aluminosilicate de lithium, précurseurs des vitrocéramiques de la présente demande, telles que décrites ci-dessus. Lesdits verres présentent, de façon caractéristique, une composition qui permet d'obtenir lesdites vitrocéramiques. Lesdits verres présentent généralement une composition qui correspond à celle desdites vitrocéramiques mais la correspondance n'est pas forcément totale dans la mesure où l'homme du métier conçoit parfaitement que les traitements thermiques imposés aux verres pour l'obtention des vitrocéramiques sont susceptibles d'affecter quelque peu la composition du matériau. Les verres de la présente demande sont obtenus, de façon conventionnelle, par fusion d'une charge de matières premières vitrifiable (matières premières, entrant dans leur composition, présentes en les proportions adéquates). On conçoit toutefois (et cela ne surprendra pas l'homme du métier) que la charge en cause puisse renfermer du calcaire de verre et/ou de vitrocéramique. Lesdits verres sont particulièrement intéressants en ce que :

- ils présentent des propriétés de dévitrification intéressantes, notamment compatibles avec la mise en œuvre de procédés de formage par laminage, flottage et pressage.

Lesdits verres présentent une température de liquidus basse ($< 1400^{\circ}\text{C}$) et une viscosité au liquidus élevée ($> 400 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, de préférence $> 700 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) ; et/ou, avantageusement et,

- ils présentent une faible viscosité à haute température ($T(30\text{Pa}\cdot\text{s}) \leq 1640^{\circ}\text{C}$, avantageusement $\leq 1630^{\circ}\text{C}$),

- il est possible d'obtenir (à partir desdits verres précurseurs) les vitrocéramiques de la présente demande en mettant en œuvre des cycles thermiques de cristallisation

(appelés cycles de céramisation) de courte durée (< 3 h), voire de très courte durée (<1h).

[0047] On note par ailleurs que la résistivité desdits verres précurseurs est faible (résistivité inférieure à 50 Ω .cm, de préférence inférieure 20 Ω .cm, à une viscosité de 30 Pa.s).

[0048] On insiste tout particulièrement sur la faible température de liquidus, la forte viscosité au liquidus et la faible viscosité à haute température (voir ci-dessus).

[0049] Selon son dernier objet, la présente demande concerne un procédé d'élaboration d'un article constitué au moins en partie d'une vitrocéramique de la présente demande, tel que décrit ci-dessus.

[0050] Ledit procédé est un procédé par analogie.

[0051] De façon conventionnelle, ledit procédé comprend un traitement thermique d'une charge de matières premières vitrifiable (on comprend qu'une telle charge vitrifiable peut renfermer du calcin de verre et/ou de vitrocéramique (voir ci-dessus)) dans des conditions qui assurent successivement fusion et affinage, suivi d'une mise en forme du verre précurseur fondu affiné (ladite mise en forme pouvant par exemple être mise en œuvre par laminage, par pressage ou par flottage) puis d'un traitement thermique de céramisation du verre précurseur fondu affiné et mis en forme, la température de céramisation étant d'au maximum 900°C. En effet, en raison de l'augmentation de TiO₂ au détriment de ZrO₂, le matériau a tendance à être plus trouble (« hazy ») lors du traitement thermique car il se transforme rapidement en spodumène- β . Il est donc nécessaire de baisser la température maximum de céramisation.

[0052] L'affinage est généralement mis en œuvre à une température supérieure à 1600°C.

[0053] Le traitement thermique de céramisation comprend généralement deux étapes : une étape de nucléation et une autre étape de croissance des cristaux de la solution solide de quartz- β . La nucléation a généralement lieu dans un intervalle de température allant de 650 à 750°C et la croissance des cristaux dans un intervalle de température allant de 800°C à 900°C. Pour ce qui concerne la durée de chacune de ces étapes, on peut indiquer, de façon nullement limitative, environ 5 à 60 min pour la nucléation et environ 5 à 30 min pour la croissance des cristaux. L'homme du métier sait optimiser, en référence tout particulièrement à la transparence recherchée, les températures et durées de ces deux étapes en fonction de la composition des verres précurseurs.

[0054] Ledit procédé d'élaboration d'un article, constitué au moins en partie d'une vitrocéramique de la présente demande, comprend ainsi successivement :

- la fusion d'une charge de matières premières vitrifiable, suivie de l'affinage du verre fondu obtenu ;

- le refroidissement du verre fondu affiné obtenu et, simultanément, sa mise en forme à la forme désirée pour l'article visé ; et

- un traitement thermique de céramisation dudit verre mis en forme, la température

de céramisation étant d'au maximum 900°C

- [0055] Les deux étapes successives d'obtention d'un verre affiné mis en forme (précurseur de la vitrocéramique) et de céramisation dudit verre affiné mis en forme peuvent être mises en œuvre à la suite l'une de l'autre ou de façon décalée dans le temps (sur un même site ou sur des sites différents).
- [0056] De façon caractéristique, la charge de matières premières vitrifiables a une composition qui permet d'obtenir une vitrocéramique de la présente demande, présentant donc la composition massique indiquée ci-dessus (renfermant avantageusement (en l'absence d'As₂O₃ et Sb₂O₃ (voir ci-dessus)) SnO₂ comme agent d'affinage, très avantageusement comme unique agent d'affinage (généralement de 0,05% à 0,6 % (bornes incluses) en masse de SnO₂ et, plus particulièrement, de 0,15% à 0,4 % (bornes incluses) en masse de SnO₂)). La céramisation mise en œuvre sur le verre obtenu à partir d'une telle charge est tout à fait conventionnelle. On a déjà mentionné que ladite céramisation peut être obtenue en un temps court (< 3 heures), voire très court (< 1 heure).
- [0057] Dans le cadre de l'élaboration d'un article, tel une plaque de cuisson, le verre précurseur est découpé après sa mise en forme, avant de subir le traitement thermique de céramisation (le cycle de céramisation). Il est généralement aussi façonné et décoré. De telles étapes de façonnage et décoration peuvent être mises en œuvre avant ou après le traitement thermique de céramisation. La décoration peut, par exemple, être faite par sérigraphie.
- [0058] On se propose maintenant d'illustrer la présente demande par les exemples et exemples comparatifs ci-après. Bien que les exemples ci-dessous ne décrivent que des expériences de laboratoire, les caractéristiques des verres et vitrocéramiques qui sont données montrent que ces matériaux peuvent être produits à l'échelle industrielle.

Brève description des dessins

- [0059] [fig.1] La figure 1 représente le spectre d'émission de deux DELs blanches commerciales (EGO Flex TC et EGO Lite TC) (rayonnement/nm en fonction de la longueur d'onde en nm).
- [0060] [fig.2] La figure 2 représente les courbes de transmission T en % en fonction de la longueur d'onde en nm d'une vitrocéramique selon l'invention (exemple 1) et de vitrocéramiques présentes dans le commerce (Kerablack® Plus et KeraVision®) sous une épaisseur de 4mm.
- [0061] [fig.3] La figure 3 représente les coordonnées colorimétriques y en fonction de x selon le diagramme CIE 1931 – D65 de vitrocéramiques selon l'invention (exemples 1 à 18), de vitrocéramiques présentes dans le commerce (Kerablack® Plus et KeraVision®) et des exemples comparatifs A, B, C, D et E.

[0062] [fig.4] La figure 4 représente dans un diagramme CIE 1931 - D65 le lieu de Planck et les coordonnées colorimétriques (x, y) des exemples préférés de l'invention mesurés avec la DEL EGO Lite TC.

Exemples

[0063] *Procédé d'élaboration des verres* : On a préparé des lots de matières premières de 1 kg. Les matières premières, en les proportions (proportions exprimées en % en masse d'oxydes) reportées dans la première partie des tableaux, ont été soigneusement mélangées. Les mélanges ont été placés, pour fusion, dans des creusets en platine. Les creusets renfermant lesdits mélanges ont ensuite été introduits dans un four préchauffé à 1550°C. Ledit four est chauffé avec des électrodes en MoSi. Les creusets ont subi dans ledit four un cycle de fusion du type ci-après :

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

[0064] Les creusets ont alors été sortis du four et le verre fondu versé sur une plaque en acier préchauffé. Il y a été laminé à une épaisseur de 6 mm. Des plaques de verre ont ainsi été obtenues. Elles ont été recuites à 650°C pendant 1 heure puis ensuite doucement refroidies.

[0065] Les résultats ainsi obtenus à l'échelle du laboratoire sont tout à fait transposables à l'échelle industrielle.

[0066] *Propriétés* : Les propriétés des verres obtenus sont indiquées dans la seconde partie des tableaux ci-après.

[0067] T_{liq} (°C) est la température de liquidus. En fait, le liquidus est donné par une fourchette de températures et de viscosités associées : la température la plus élevée correspond à la température minimale à laquelle aucun cristal n' a été observé expérimentalement, la température la plus faible à la température maximale à laquelle des cristaux ont été observés expérimentalement. Les expériences ont été menées sur des volumes de verre précurseur d'environ 0,5 cm³, maintenus 17 h à la température du test et les observations ont été faites par microscopie optique.

[0068] Les viscosités ont été mesurées avec un viscosimètre rotationnel. $T(30Pa.s)$ (°C) correspond à la température à laquelle la viscosité du verre était de 30 Pa.s (= 300 Poises). En utilisant ces données de viscosité et les températures de liquidus minimales et maximales, la gamme de viscosité du liquidus a été calculée.

[0069] La résistivité du verre a été mesurée pendant les mesures de viscosité, à haute température sur une épaisseur de 1 cm de verre fondu, à l'aide d'un RLC par contact 4 points. On a indiqué, dans les tableaux la résistivité mesurée à la température à laquelle la viscosité est de 30 Pa.s (ρ (30 Pa.s)).

[0070] Le cycle de céramisation mis en œuvre dans un four statique (en atmosphère d'air

ambiant) est de deux types possibles nommées KV1 et A35. Ils sont précisés ci-après :

[0071] KV1 :

- montée en température jusqu'à 750°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min ;
- maintien à cette température (= 750°C) pendant 24 minutes ;
- montée en température de 750°C jusqu'à 860°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min ;
- maintien à cette température (= 860°C) pendant 10 minutes ;
- refroidissement jusqu'à la température ambiante en fonction de l'inertie du four.

[0072] La durée totale de ce cycle est de 118 min (en ne tenant pas compte du refroidissement). Industriellement on pense que ce cycle pourrait être significativement plus court car une vitesse de montée en température à 750°C beaucoup plus élevée pourrait sans doute être obtenue, en particulier si la céramisation est effectuée dans une arche.

[0073] A35 :

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

[0074] Les CTE (coefficients d'expansion thermique) entre 25°C et 700°C ont été mesurés avec un dilatomètre haute température (DIL 402C, Netzsch), à une vitesse de chauffe de 3°C/min, sur des échantillons de vitrocéramique en forme de barreaux.

[0075] Sur des échantillons polis de 4 mm d'épaisseur, des mesures de transmissions totale et diffuse ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre Varian (modèle Cary 500 Scan), équipé d'une sphère intégratrice dans la gamme de 300 à 800nm. Les propriétés optiques telles que les coordonnées colorimétriques (x, y), la transmission intégrée (Y (%)) dans le domaine visible (entre 380 et 780 nm) et le niveau de flou (diffusion ou haze (%)) selon la norme ASTM D 1003-13 du 15 avril 2013 sont données sous illuminant D65 avec observateur à 2°. On recommande une valeur de Y inférieure à 10 %, pour que soient dissimulés les inducteurs et autres composants techniques agencés sous les plaques de cuisson, de préférence inférieure à 5%, de façon très préférée inférieure à 2%. On préconise un niveau de flou inférieur à 12%, de façon préférée à 6%, de façon très préférée à 2% pour assurer une bonne visibilité de la lumière émise par les DELs, agencées sous les plaques de cuisson. On a reporté aussi les coordonnées colorimétriques (x,y) mesurées en utilisant la DEL EGO Lite TC comme illuminant. Des valeurs de transmission à 950 nm (T_{950nm}) sont également indiquées dans les tableaux

[0076] Des analyses par diffraction X ont été effectuées. Les pourcentages de phases cris-

tallines (exprimées en pourcentage en masse de la fraction totale cristallisée) ont été évalués par une méthode de Rietveld ainsi que la taille moyenne des cristallites de quartz- β . Dans le cas de l'exemple 1, le pourcentage de phase vitreuse a également déterminé par une méthode d'ajout dosé. Il est de 40 % en masse.

- [0077] Les exemples 1 à 18 illustrent la présente demande. Les propriétés des vitrocéramiques obtenues sont indiquées dans la dernière partie des tableaux ci-après.
- [0078] Les propriétés de la vitrocéramique ont été mesurées après avoir traité le verre précurseur avec le cycle KV1.
- [0079] Les exemples 1 à 4 sont les exemples préférés car ce sont avec les vitrocéramiques correspondantes que la lumière émise par les DELs blanches apparaît la plus blanche. Parmi ceux-ci les exemples 1,2 et 4 sont particulièrement préférés car ils présentent également une faible dilatation.
- [0080] Les exemples 4, 5 et 6 illustrent l'intérêt de la présence de P_2O_5 dans la composition du verre précurseur.
- [0081] Les exemples A à F (du tableau 6) sont des exemples comparatifs.
- [0082] Dans l'exemple comparatif A, la coloration est obtenue à l'aide des oxydes de chrome et de vanadium et sa teneur en TiO_2 est inférieure à 3%. En conséquence les coordonnées colorimétriques sont en dehors de l'objectif.
- [0083] Les exemples comparatifs B et C correspondent à la même composition avec deux traitements de céramisation différents (KV1 et A35). La teneur en TiO_2 du verre est inférieure à 3 %. En conséquence la transmission est trop élevée et les coordonnées colorimétriques en dehors de l'objectif, quel que soit le cycle de céramisation.
- [0084] L'exemple comparatif D contient une forte teneur en Li_2O . En conséquence la transmission est relativement élevée et les coordonnées colorimétriques sont en dehors de l'objectif.
- [0085] L'exemple comparatif E contient une faible teneur en Li_2O . En conséquence la dilatation de la vitrocéramique est trop élevée et les coordonnées colorimétriques sont en dehors de l'objectif.
- [0086] L'exemple comparatif F ne contient pas de ZrO_2 . En conséquence la dilatation est trop élevée et la diffusion inacceptable, sans doute en raison d'une insuffisante nucléation.
- [0087] On présente ci-après lesdits tableaux 1 à 5 (exemples 1 à 18 selon la présente demande) et 6 (exemples A, B, C, D, E et F comparatifs).
- [0088]

[Tableaux1]

Composition (% en masse)	1	2	3	4
SiO₂	64,7	63,76	65,45	63,61
P₂O₅				2,13
Al₂O₃	20,34	19,59	19,68	19,65
Li₂O	2,9	2,91	2,90	2,90
MgO	0,69	0,84	1,46	0,39
ZnO	3,19	3,19	1,96	3,21
BaO	2,47	2,75	2,77	2,41
CaO	0,44	1	0,44	0,44
TiO₂	3,36	4,63	3,43	3,32
ZrO₂	0,67	0,68	0,67	0,68
Na₂O	0,61		0,61	0,60
K₂O	0,2	0,2	0,2	0,2
SnO₂	0,3	0,3	0,3	0,29
Fe₂O₃	0,08	0,10	0,060	0,10
CoO	0,05	0,05	0,07	0,07
(0,74MgO+0,19BaO+0,29SrO+0,53CaO+0,48Na₂O+0,32K₂O)/Li₂O	0,54	0,60	0,76	0,46
Propriétés				
T(30Pa.s) (°C)	1616	1578	1625	
Résistivité à 30 Pa.s (Ω.cm)	5	5,73	4,8	
Tliq (°C)	1280-1300	<1280	1235-1252	
Viscosité à Tliq (Pa.s)	1060-1430	>950	2500 - 3300	
CTE(25-700°C) (x 10⁻⁷/K)	7,4	6,1	12,3	3,5
CTE(25-300°C) (x 10⁻⁷/K)	5,4	5,5	10	2,4
T950nm (%)	53,7	48,5	54,7	50,3
Illuminant D65				

Y (%)	1,86	2,29	1,73	1,67
Diffusion (Haze) (%)	3,05	0,4	5,1	2,51
x	0,4516	0,4403	0,4503	0,4586
y	0,3853	0,3905	0,3897	0,3823
Illuminant EGO Lite TC				
Y (%)	1,74	2,55	1,61	1,55
x	0,401	0,3943	0,3975	0,4057
y	0,3796	0,3833	0,3845	0,3763
Diffraction X				
Taille moyenne des cristallites de solution solide de quartz β	53	48	58	50
solution solide de quartz β (%)	90	95	96	98
Spodumène-β (%)	5	1	4	
Solution solide de spinelle (%)	5	4		2

[0089]

[Tableaux2]

Composition (% en masse)	5	6	7	8
SiO₂	63,88	62,83	65,132	64,475
P₂O₅	2,13	2,12		
Al₂O₃	19,65	19,59	20,41	19,54
Li₂O	2,64	2,63	2,90	2,90
MgO	0,39	0,39	1,30	0,45
ZnO	3,21	3,20	1,96	1,95
BaO	2,42	2,41	2,48	2,75
CaO	0,44	0,44	0,44	0,44
TiO₂	3,31	4,50	3,43	4,62
ZrO₂	0,67	0,68	0,67	0,67
Na₂O	0,60	0,59	0,61	0,61
K₂O	0,2	0,2	0,2	0,2
SnO₂	0,29	0,29	0,30	0,30
Fe₂O₃	0,10	0,060	0,10	0,060
CoO	0,07	0,07	0,07	0,035
(0,74MgO+0,19BaO+0,29SrO+0,53CaO+0,48Na₂O+0,32K₂O)/Li₂O	0,51	0,50	0,70	0,75
Propriétés				
T(30Pa.s) (°C)	1638			1597
Résistivité à 30 Pa.s (Ω.cm)				5,3
Tliq (°C)	1240-1220			<1280
Viscosité à Tliq (Pa.s)	3600-5000			>1280
CTE(25-700°C) (x 10⁻⁷/K)	7,6	8	12,3	13,3
CTE(25-300°C) (x 10⁻⁷/K)	6,7	7,4	10,5	11,6
T950nm (%)	52,5	60,8	55,3	55,4
Illuminant D65				
Y (%)	1,97	3,2	1,81	2,73
Diffusion (Haze) (%)	3,4	3,02	4,01	2,05

x	0,449	0,4246	0,4477	0,4392
y	0,3764	0,3684	0,3527	0,3971
Illuminant EGO Lite TC				
Y (%)	1,84	2,97	1,66	2,61
x	0,3952	0,3697	0,3863	0,3949
y	0,3674	0,3521	0,3379	0,4004
Diffraction X				
Taille moyenne des cristallites de solution solide de quartz β	48			
solution solide de quartz β (%)	94			
Spodumène-β (%)				
Solution solide de spinelle (%)	6			

[0090]

[Tableaux3]

Composition (% en masse)	9	10	11	12
SiO₂	64,945	64,006	64,045	63,845
P₂O₅				
Al₂O₃	19,81	19,60	19,60	19,54
Li₂O	3,22	2,91	2,91	2,90
MgO	1,47	1,15	1,15	0,84
ZnO	1,98	2,58	2,58	3,19
BaO	2,78	2,75	2,75	2,75
CaO	0,45	0,44	0,44	0,44
TiO₂	3,45	4,63	4,63	4,62
ZrO₂	0,68	0,67	0,67	0,67
Na₂O	0,62	0,67	0,61	0,61
K₂O	0,2	0,2	0,2	0,2
SnO₂	0,3	0,3	0,30	0,30
Fe₂O₃	0,060	0,060	0,080	0,060
CoO	0,035	0,034	0,035	0,035
(0,74MgO+0,19BaO+0,29SrO+0,53CaO+0,48Na₂O+0,32K₂O)/Li₂O	0,69	0,68	0,67	0,60
Propriétés				
T(30Pa.s) (°C)	1610	1585		
Résistivité à 30 Pa.s (Ω.cm)	4,3	5,3		
Tliq (°C)		<1280		
Viscosité à Tliq (Pa.s)		>1030		
CTE(25-700°C) (x 10⁻⁷/K)	9,9	11,6	12,3	10,2
CTE(25-300°C) (x 10⁻⁷/K)	7,5	9,6	10,3	8
T950nm (%)	47,7	51,6	43,1	46,4
Illuminant D65				
Y (%)	1,83	2,23	0,86	1,46
Diffusion (Haze) (%)	3,1	3,02	2,3	4,25

x	0,4373	0,4465	0,471	0,4591
y	0,4215	0,4211	0,424	0,4341
Illuminant EGO Lite TC				
Y (%)	1,77	2,15	0,82	1,41
x	0,399	0,4072	0,4296	0,4223
y	0,4209	0,4231	0,4341	0,4434

[0091]

[Tableaux4]

Composition (% en masse)	13	14	15	16
SiO₂	64,17	64,105	64,69	64,69
P₂O₅				
Al₂O₃	19,71	19,71	20,34	20,34
Li₂O	2,93	2,93	2,90	2,90
MgO	1,46	1,46	0,68	0,68
ZnO	1,97	1,97	3,19	3,19
BaO	2,77	2,76	2,47	2,47
CaO	1	1	0,44	0,44
TiO₂	4,66	4,65	3,36	3,36
ZrO₂	0,68	0,68	0,67	0,67
Na₂O			0,61	0,61
K₂O	0,2	0,2	0,2	0,2
SnO₂	0,3	0,3	0,30	0,30
Fe₂O₃	0,10	0,20	0,080	0,10
CoO	0,05	0,035	0,07	0,05
(0,74MgO+0,19BaO+0,29SrO+0,53CaO+0,48Na₂O+0,32K₂O)/Li₂O	0,75	0,75	0,54	0,54
Propriétés				
CTE(25-700°C) (x 10⁻⁷/K)	9,8	9,5	7,9	8,1
CTE(25-300°C) (x 10⁻⁷/K)	8,8	8,7	5,9	6,1
T950nm (%)	59,5	45,8	50,7	48,2
Illuminant D65				
Y (%)	6,32	3,03	0,92	1,03
Diffusion (Haze) (%)	0,41	0,48	3,18	3,25
x	0,4102	0,4697	0,4726	0,4778
y	0,3557	0,3865	0,3757	0,3931
Illuminant EGO Lite TC				
Y (%)	6,04	2,87	0,84	0,95

x	0,3626	0,4226	0,413	0,4264
y	0,3386	0,3858	0,3723	0,3964

[0092]

[Tableaux5]

Composition (% en masse)	17	18
SiO₂	64,66	64,53
P₂O₅		
Al₂O₃	20,34	20,34
Li₂O	2,90	2,90
MgO	0,69	0,69
ZnO	3,19	3,19
BaO	2,47	2,47
CaO	0,44	0,44
TiO₂	3,36	3,36
ZrO₂	0,67	1
Na₂O	0,61	0,61
K₂O	0,2	0,2
SnO₂	0,3	0,3
Fe₂O₃	0,10	0,10
CoO	0,07	0,07
(0,74MgO+0,19BaO+0,29SrO+0,53CaO+0,48Na₂O+0,32K₂O)/Li₂O	0,54	0,54
Propriétés		
CTE(25-700°C) (x 10⁻⁷/K)	8,4	7,5
CTE(25-300°C) (x 10⁻⁷/K)	6,2	5,2
T950nm (%)	49,3	61,9
Illuminant D65		
Y (%)	0,81	4,18
Diffusion (Haze) (%)	3,25	2,43
x	0,479	0,4334
y	0,386	0,3288
Illuminant EGO Lite TC		
Y (%)	0,74	3,85
x	0,4216	0,373

y	0,3386	0,3097
Diffraction X		
Taille moyenne des cristallites de solution solide de quartz β	55	
solution solide de quartz β (%)	91	
Spodumène-β (%)	4	
Solution solide de spinelle (%)	5	

[0093]

[Tableaux6]

Composition (% en masse)	A	B	C	D	E	F
SiO₂	63,84	64,54	64,54	64,81	65,58	66,1
P₂O₅	2,12					
Al₂O₃	19,52	20,34	20,34	20,8	20,41	19,68
Li₂O	2,62	2,9	2,9	3,74	2,45	2,52
MgO	0,39	0,69	0,69	0,37	1,30	1,46
ZnO	3,2	3,19	3,19	1,53	1,96	1,97
BaO	2,41	2,47	2,47	2,48	2,48	2,77
CaO	0,44	0,44	0,44	0,46	0,44	0,46
TiO₂	2,85	2,85	2,85	3,84	3,43	3,86
ZrO₂	1,35	1,3	1,3	0,7	0,67	
Na₂O	0,59	0,61	0,61	0,6	0,61	0,61
K₂O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
SnO₂	0,29	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Fe₂O₃	0,12	0,1	0,1	0,1	0,1	
CoO	/	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
V₂O₅	0,04					
Cr₂O₃	0,02					
(0,74MgO+0,19BaO+0,29SrO+0,53CaO+0,48Na₂O+0,32K₂O)/Li₂O	0,48	0,52	0,52	0,34	0,80	0,85
cycle	A35	A35	KV1	KV1	KV1	KV1
Propriétés						
CTE(25-700°C) (x 10⁻⁷/K)	3,3	3,7			25,4	33,8
CTE(25-300°C) (x 10⁻⁷/K)	3,1	1,8			24,5	32,6
Illuminant D65						
Y (%)	0,87	16,2	10,52	5,62	9,2	3,87
Diffusion (Haze) (%)	1,01	0,54	3,03	0,43	8,2	26,94
x	0,606 8	0,3212	0,3875	0,3936	0,352 9	0,3985

y	0,376 3	0,2253	0,2755	0,291	0,350 9	0,4133
illuminant EGO Lite TC						
Y (%)		15,34	9,72	5,19		
x		0,2791	0,3376	0,3337		
y		0,2031	0,2628	0,2635		
Diffraction X						
Taille moyenne des cristallites de solution solide de quartz β					60	
solution solide de quartz β (%)					93	
Solution solide de spinelle (%)					7	

- [0094] La figure 1 montre que les DEL s blanches disponibles dans le commerce présentent deux bandes d'émission, une assez intense entre 430 et 480nm et une moins intense entre 480 et 700 nm.
- [0095] En conséquence, pour laisser passer la lumière émise par des DELs blanches une transmission significative est nécessaire dans ces deux domaines. Ainsi il n'est pas possible d'utiliser de l'oxyde de vanadium qui conduit à une forte absorption entre 400 et 550 nm environ et très faible au-dessus de 550 nm. Il est préférable de ne pas utiliser d'oxyde de chrome qui conduit à une absorption forte entre 400 et 450 nm.
- [0096] La figure 2 montre la transmission de l'exemple 1 de l'invention en comparaison avec celles des deux matériaux commerciaux Kerablack Plus® et Keravision®. La transmission de l'exemple 1 est significativement plus constante entre 430 et 600 nm que celles des deux autres matériaux.
- [0097] La figure 3 représente les coordonnées colorimétriques y en fonction de x selon le diagramme CIE 1931 – D65 de vitrocéramiques selon l'invention (exemples 1 à 17). Ces coordonnées sont indiquées par des carrés noirs. Ces carrés se trouvent à l'intérieur de l'ellipse de MacAdam décrite précédemment. Les vitrocéramiques de l'invention remplissent les exigences de couleur. Les deux vitrocéramiques commercialisées par Eurokera : Kerablack® plus (colorée grâce à V_2O_5 , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 qui permettent la transmission des DELs rouges) et KeraVision® (colorée par du CoO , Fe_2O_3 et V_2O_5 qui permettent la transmission des DELs bleues) ne remplissent pas ces exigences. Les coordonnées colorimétriques des exemples comparatifs A, B, C, Det E

sont également indiquées et sont en dehors de l'objectif.

Revendications

- [Revendication 1] Vitrocéramique transparente, du type aluminosilicate de lithium (LAS), contenant une solution solide de quartz- β comme phase cristalline principale, dont la composition, exprimée en pourcentages en masse d'oxydes, renferme :
- 62 à 67,5 % de SiO_2 ,
 - 18 à 22 % d' Al_2O_3 ,
 - 2,5 à 3,3 % de Li_2O ,
 - 0 à 1,5 % de MgO ,
 - 1 à 3,5 % de ZnO ,
 - 0 à 4 % de BaO ,
 - 0 à 4 % de SrO ,
 - 0 à 2 % de CaO ,
 - 3,1 à 5 % de TiO_2 ,
 - 0,5 à 1,3 % de ZrO_2 ,
 - 0 à 1 % de Na_2O ,
 - 0 à 1 % de K_2O ,
 - 0 à 3 % de P_2O_5 ,
 - 0,02 à 0,1 % de CoO
 - 0,05 à 0,25 % de Fe_2O_3
- avec $(0,74 \text{ MgO} + 0,19 \text{ BaO} + 0,29 \text{ SrO} + 0,53 \text{ CaO} + 0,48 \text{ Na}_2\text{O} + 0,32 \text{ K}_2\text{O}) / \text{Li}_2\text{O} < 0,8$,
- et éventuellement jusqu'à 2 % d'au moins un agent d'affinage, la composition étant exempte de V_2O_5 à l'exception des traces inévitable.
- [Revendication 2] Vitrocéramique selon la revendication 1, dont la composition renferme de 2,5 à 3 % de Li_2O .
- [Revendication 3] Vitrocéramique selon la revendication 1 ou 2, dont la composition renferme au moins 0,5 % de P_2O_5 , avantageusement de 1 à 3 % de P_2O_5 .
- [Revendication 4] Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dont la composition est exempte, à l'exception de traces inévitables, de B_2O_3 .
- [Revendication 5] Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dont la composition, exempte à l'exception de traces inévitables d' As_2O_3 et de Sb_2O_3 , renferme SnO_2 comme agent d'affinage, avantageusement de 0,05 % à 0,6 % de SnO_2 , très avantageusement de 0,15% à 0,4 % de SnO_2 .
- [Revendication 6] Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dont la

- composition renferme de 0,05% à 0,15 % de Fe_2O_3
- [Revendication 7] Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente un coefficient de dilatation thermique compris entre $\pm 14 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$, entre 25 et 700°C.
- [Revendication 8] Vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle présente
- pour une épaisseur de 1 à 8 mm, avantageusement de 2 à 5 mm, en particulier de 4 mm, une transmission intégrée, TL ou Y, d'au moins 0,8% mais inférieure à 10 %, avantageusement d'au moins 0,8% mais inférieure à 5% et/ou ;
 - pour une épaisseur de 1 à 8 mm, avantageusement de 2 à 5 mm, en particulier de 4 mm, une transmission optique pour une longueur d'onde de 950 nm $T_{950\text{nm}}$ comprise entre 40 et 70%, de préférence entre 50 et 70%, et/ou;
 - un pourcentage de diffusion inférieur à 12%, avantageusement inférieur à 6%, très avantageusement inférieur à 2% et/ou
 - en transmission des coordonnées colorimétriques, dans l'espace CIExy, pour un illuminant D65 avec un observateur à 2°, qui soient à l'intérieur de la douzième ellipse de McAdam ayant pour centre le point ayant les coordonnées trichromatiques suivantes $x=0,44$, $y=0,38$ et $Y=1,8$ %.
- [Revendication 9] Article, constitué au moins en partie d'une vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, choisi notamment parmi une plaque de cuisson et un vitrage.
- [Revendication 10] Utilisation d'une vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comme substrat d'un élément choisi parmi une plaque de cuisson et un vitrage.
- [Revendication 11] Verre d'aluminosilicate de lithium, précurseur d'une vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dont la composition permet d'obtenir une vitrocéramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- [Revendication 12] Verre selon la revendication 11, présentant :
- une température de liquidus inférieure à 1400°C et/ou
 - une viscosité au liquidus de plus de 400 Pa.s, avantageusement de plus de 700 Pa.s et/ou
 - une viscosité de 30 Pa.s à une température d'au maximum 1640°C, avantageusement à une température d'au maximum 1630°C et/ou
 - une résistivité électrique, à une viscosité de 30 Pa.s, inférieure à 50

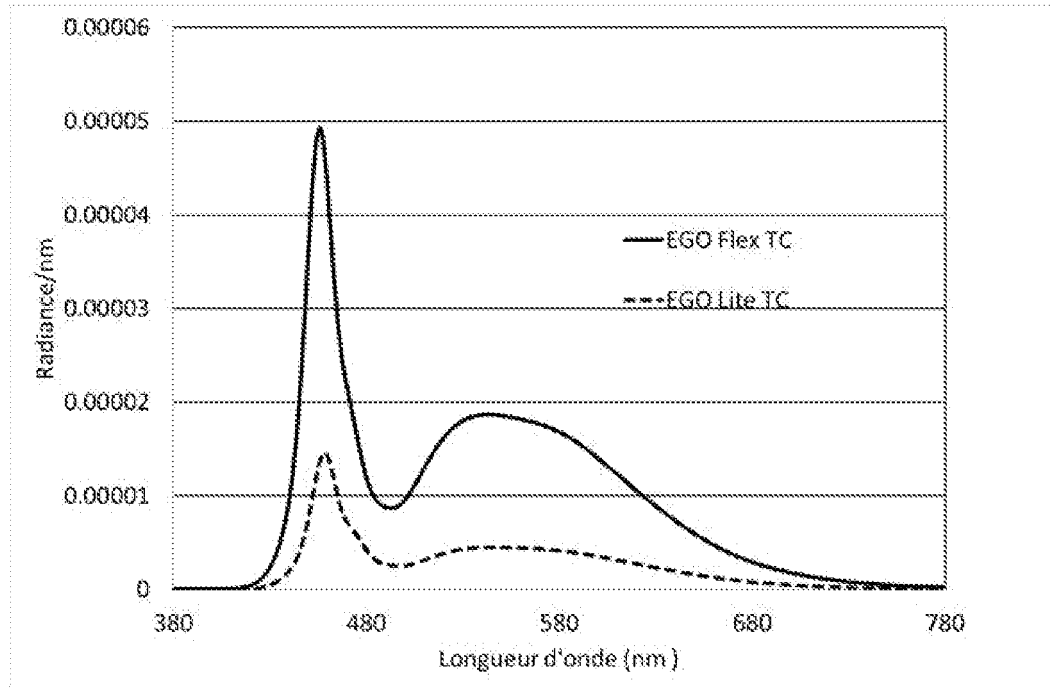
Ω .cm, avantageusement inférieure à 20 Ω .cm.

[Revendication 13] Procédé d'élaboration d'un article selon la revendication 9, comprenant successivement :

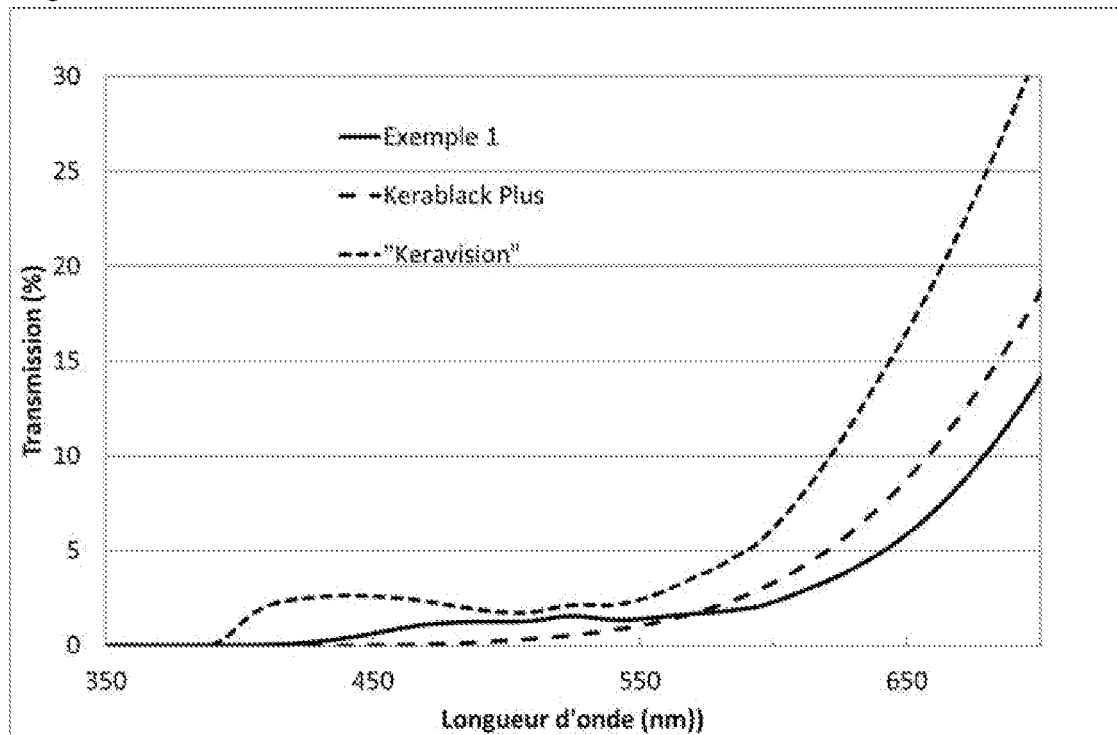
- la fusion d'une charge de matières premières vitrifiable, suivie de l'affinage du verre fondu obtenu ;
 - le refroidissement du verre fondu affiné obtenu et, simultanément, sa mise en forme à la forme désirée pour l'article visé ; et
 - un traitement thermique de céramisation dudit verre mis en forme ;
- caractérisé en ce que ladite charge a une composition qui permet d'obtenir une vitrocéramique présentant la composition massique énoncée dans l'une quelconque des revendications 1 à 8 et en ce que la température de céramisation est d'au maximum 900°C.

[Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite charge de matières premières vitrifiable, exempte à l'exception de traces inévitables d' As_2O_3 et de Sb_2O_3 , renferme SnO_2 comme agent d'affinage, avantageusement de 0,05 à 0,6 % de SnO_2 .

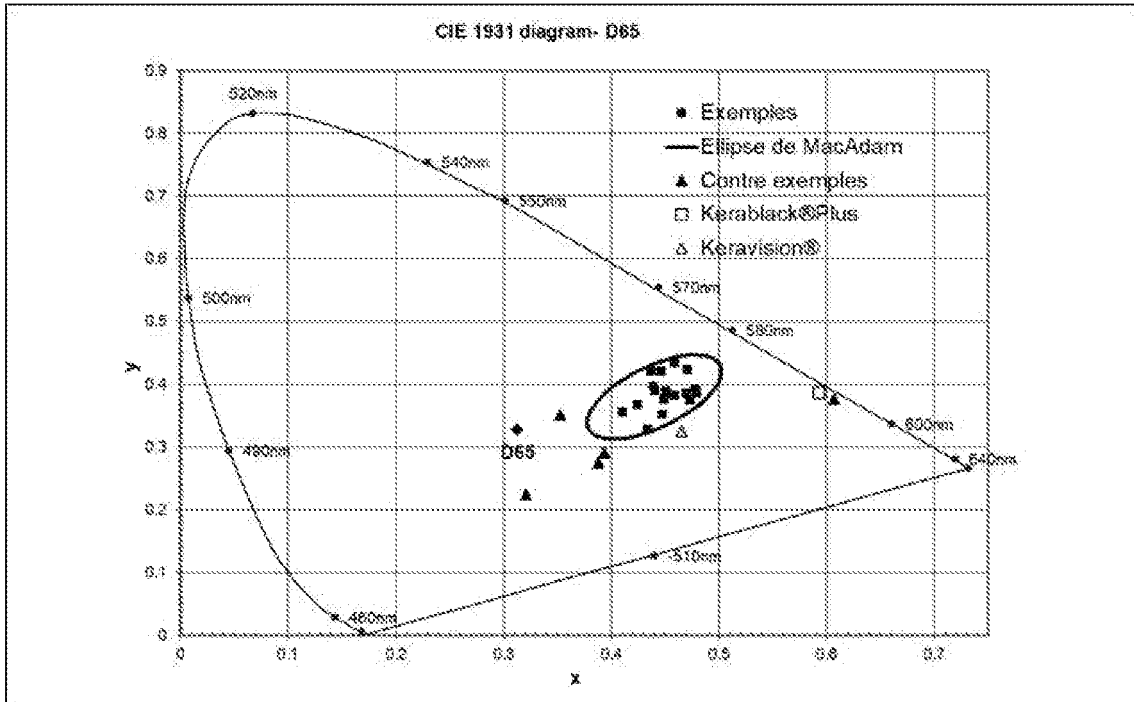
[Fig. 1]



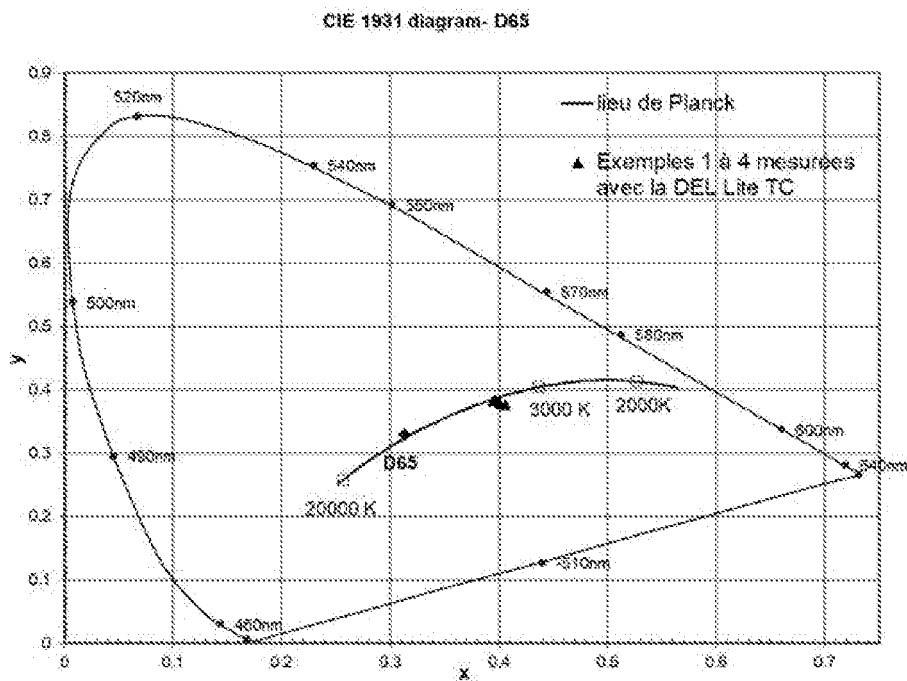
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

US 2019/194062 A1 (WÖLFINGER MATTHIAS [DE]
ET AL) 27 juin 2019 (2019-06-27)

DE 20 2010 014361 U1 (SCHOTT AG [DE])
30 décembre 2010 (2010-12-30)

EP 3 339 741 A1 (SCHOTT AG [DE])
27 juin 2018 (2018-06-27)

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

NEANT

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

NEANT