

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

①① N° de publication : **3 008 695**

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

②① N° d'enregistrement national : **13 56997**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 03 C 3/085 (2013.01), C 03 C 3/091**

①②

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ VERRE ALUMINOSILICATE DONT LA COMPOSITION EST EXEMPTÉ DE MÉTAUX ALCA-  
LINS, CONVENANT COMME SUBSTRAT DE PLAQUES DE CUISSON POUR CHAUFFAGE A  
INDUCTION.

②② Date de dépôt : 16.07.13.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 23.01.15 Bulletin 15/04.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 29.01.21 Bulletin 21/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *CORNING INCORPORATED — US.*

⑦② Inventeur(s) : *COMTE MARIE, JACQUELINE,  
MONIQUE et LEHUEDE PHILIPPE.*

⑦③ Titulaire(s) : *CORNING INCORPORATED.*

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

**FR 3 008 695 - B1**



La présente invention concerne des verres aluminosilicatés. Elle a plus précisément pour principal objet des verres aluminosilicatés, dont la composition, renfermant ou non du bore, est exempte de métaux alcalins.

Lesdits verres présentent des propriétés intéressantes et tout particulièrement un faible coefficient de dilatation thermique (CTE). En référence à ces propriétés intéressantes, des utilisations particulières desdits verres sont vivement préconisées, notamment comme substrat de plaques de cuisson pour dispositifs de cuisson par chauffage par induction. Ces utilisations particulières constituent un autre objet de la présente invention.

La présente invention a été développée dans ce contexte des plaques de cuisson pour dispositifs de cuisson par chauffage par induction mais n'est nullement limitée audit contexte.

Dans ce contexte, il est principalement proposé à ce jour des plaques en vitrocéramique du type aluminosilicate de lithium. De telles plaques en vitrocéramique ont été décrites dans de nombreux documents de l'art antérieur, notamment dans le brevet US 7 671 303 et la demande de brevet WO 2012/010278.

Trois types de telles plaques sont notamment commercialisés à ce jour :

- des plaques foncées (noires), colorées dans leur masse, en des vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium) contenant une solution solide de quartz- $\beta$  comme phase cristalline principale,
- des plaques « blanches », semi-opaques, en des vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium) contenant une solution solide de spodumène- $\beta$  comme phase cristalline principale, et
- des plaques transparentes, incolores (avec toutefois une coloration jaunâtre (voir ci-après), en des vitrocéramiques (du type aluminosilicate de lithium) contenant une solution solide de quartz- $\beta$  comme phase cristalline principale, comportant un revêtement coloré de décoration sur leur face inférieure (face principale inférieure destinée à être disposée au regard des éléments chauffants).

Pour ce troisième type de plaque, pour, plus précisément, le substrat, en vitrocéramique transparente, incolore, de ces plaques, des améliorations sont vivement souhaitées, notamment en référence à :

- à la nature de l'agent d'affinage (du verre précurseur) utilisé pour l'obtention de la vitrocéramique. L'oxyde d'arsenic ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), produit toxique, est encore largement utilisé. En lieu et place dudit oxyde d'arsenic, on utilise toutefois de plus en plus l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) ;
- 5 - à la coloration jaunâtre de la vitrocéramique. Cette coloration jaunâtre, indésirable, résulte d'interactions (par transfert de charge) Ti-Fe, Sn-Fe et Sn-Ti. L'homme du métier n'ignore pas en effet que les compositions de verres précurseurs de vitrocéramique renferment inéluctablement du fer et généralement du  $\text{TiO}_2$  à titre d'agent de nucléation ; et
- 10 - au coût de fabrication (prix de revient des matières premières et coût de la mise en œuvre du procédé de fabrication incluant une étape de céramisation).

Les inventeurs, à la recherche de telles améliorations, ont suivi une approche tout-à-fait originale, basée sur la substitution fort  
 15 avantageuse, auxdites plaques en vitrocéramique (du type aluminosilicate de lithium) de l'art antérieur, de plaques en verre aluminosilicaté.

De manière surprenante, les inventeurs ont en fait trouvé des verres aluminosilicatés, dont la composition est exempte de métaux alcalins, présentant les propriétés requises pour une telle substitution fort  
 20 avantageuse. On peut d'ores et déjà noter ici que la substitution est fort avantageuse dans la mesure où elle dispense de la mise en œuvre d'une étape de céramisation, de l'utilisation donc d'agent(s) de nucléation (tel  $\text{TiO}_2$ ), de l'utilisation d'oxyde de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$  : matière première onéreuse) et de l'utilisation d'oxyde d'arsenic (l'oxyde d'étain convenant  
 25 notamment parfaitement comme agent d'affinage).

Les verres aluminosilicatés de l'invention – transparents, quasiment parfaitement incolores en l'absence de colorant(s) dans leur composition (ne présentant donc pas la coloration jaunâtre évoquée ci-dessus (en tout état de cause une coloration jaunâtre très très faible), en  
 30 l'absence d'une quantité significative de  $\text{TiO}_2$  dans leur composition et en l'absence de cristaux) ou colorés en présence de colorant(s) dans leur composition – présentent les propriétés requises. Avant toute chose, ils se caractérisent par un coefficient de dilatation thermique (CTE) très bas. Ils présentent également des durabilités chimiques acide et basique  
 35 intéressantes. Par ailleurs, de par leur température de fusion et leur viscosité à la température de liquidus, ils peuvent aisément être obtenus

avec une étape de formage par laminage, dans des conditions industrielles.

Il n'était pas évident que de tels verres existent.

Il est donc du mérite des inventeurs de proposer de tels verres, particulièrement performants en référence à l'application précisée ci-dessus (plaques de cuisson pour dispositifs de cuisson par chauffage par induction). Notons que l'utilisation desdits verres ne saurait être limitée à cette application (voir ci-après).

L'art antérieur a par ailleurs décrit de nombreux verres aluminoborosilicatés, dont la composition est exempte de métaux alcalins, plus particulièrement pour application dans le domaine technique de l'affichage (écrans, téléviseurs). De tels verres aluminoborosilicatés ont notamment été décrits dans les documents brevets, listés ci-après : US 5 116 788, EP 1 911 725, US 2007/0243992, WO 2004/ 020356, US 2009/0294773, US 7,727,916, US 2009/0129061, EP 0 787 693, US 2012/0033693 et CN 102515524. Ils présentent généralement des valeurs de coefficient de dilatation thermique supérieures à  $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ . Ils ne présentent pas la composition des verres de l'invention.

Selon son premier objet, la présente invention concerne des verres aluminosilicatés, dont la composition est exempte de métaux alcalins et renferme, exprimée en pourcentages en masse d'oxydes :

60 à 70 % de  $\text{SiO}_2$

13 à 22 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

0 à 9 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$

1 à 6 % de  $\text{MgO}$

0 à 5 % de  $\text{CaO}$

1 à 5 % de  $\text{BaO}$

2 à 12 % de  $\text{ZnO}$ , et

0 à 3 % de  $\text{SrO}$  ;

avec

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} > 23 \%$ , et

$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SrO} < 6 \%$ .

Les verres de l'invention – verres aluminosilicatés (verres aluminoborosilicatés, lorsque leur composition renferme du bore), dont la composition est exempte de métaux alcalins (à l'exception de traces inévitables :  $< 1\ 000$  ppm ; on ne saurait en effet totalement exclure la

présence de telles traces, tout particulièrement dans un contexte d'utilisation, dans la charge, de matières premières recyclées) – présentent, de façon caractéristique, la composition massique indiquée ci-dessus et, en sus, leurs teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{SrO}$  doivent être telles qu'elles remplissent les deux conditions spécifiées ci-dessus.

La première de ces deux conditions assure, aux verres présentant la composition massique indiquée, un faible coefficient de dilatation thermique (CTE) : inférieur à  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ , entre 20 et  $300^\circ\text{C}$ . Les inventeurs ont montré que des verres, présentant de telles valeurs de CTE, conviennent parfaitement comme substrat de plaques de 4 mm d'épaisseur, lesdites plaques convenant, elles, parfaitement comme plaque de cuisson pour un dispositif de cuisson par chauffage par induction. Lesdites plaques résistent aux chocs thermiques, ne se déforment ni se cassent, dans le domaine de température 0-400 °C.

La seconde de ces conditions assure, auxdits verres présentant la composition massique indiquée, des durabilités chimiques aux acides (1/2 perte de masse par unité de surface) et aux bases (perte de masse par unité de surface) intéressantes : inférieures à  $400 \text{ mg}/\text{dm}^2$ . Les durabilités chimiques acide et basique sont mesurées, respectivement, selon la norme DIN 12-116 et la norme ISO 695. Les inventeurs ont montré que de telles valeurs de durabilité sont tout à fait compatibles avec une utilisation desdits verres comme substrat de plaques de cuisson pour un dispositif de cuisson par chauffage par induction.

En référence à la composition massique indiquée ci-dessus des verres de l'invention, on peut formuler les commentaires ci-après :

- métaux alcalins : la composition des verres de l'invention est exempte de métaux alcalins (voir ci-dessus), tout particulièrement en référence aux faibles valeurs de coefficient de dilatation thermique recherchées. Elle est ainsi exempte de  $\text{Li}_2\text{O}$  ; ce qui est par ailleurs avantageux en référence au coût des matières premières.

- $\text{SiO}_2$  : la teneur en  $\text{SiO}_2$  est supérieure ou égale à 60 %, en référence aux bonnes valeurs de durabilité et au faible coefficient de dilatation thermique recherchés. Cette teneur n'est pas supérieure à 70 %, en référence à la viscosité du verre, et donc à des conditions avantageuses

d'obtention de celui-ci. La teneur en  $\text{SiO}_2$  des verres de l'invention est avantageusement comprise entre 65 et 70 %.

•  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est telle qu'indiquée ci-dessus, en référence à des conditions avantageuses d'obtention du verre. En effet,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , présent en les teneurs indiquées, permet d'obtenir une viscosité du verre de 30 Pa.s (300 poises) à des températures inférieures à 1 700 °C. La teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est avantageusement comprise entre 15 et 20 %.

•  $\text{B}_2\text{O}_3$  : les verres de l'invention renferment ou non du bore dans leur composition. On considère qu'ils ne renferment pas de bore lorsque leur composition en renferment moins de 1 000 ppm (on parle alors de traces inévitables, vraisemblablement dans un contexte d'utilisation, dans la charge, de matières premières recyclées). Lorsque le bore est présent, on trouve généralement au moins 0,1 %, avantageusement au moins 1 %, de  $\text{B}_2\text{O}_3$  dans leur composition massique (exprimée en oxyde). Le bore agit pour diminuer le coefficient de dilatation thermique et la viscosité du verre. Lorsqu'il est présent en trop grande quantité ( $\text{B}_2\text{O}_3 > 9 \%$ ), les durabilités du verre sont dégradées. La composition massique des verres de l'invention renferme avantageusement de 0 à 5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

•  $\text{MgO}$  :  $\text{MgO}$  est présent à au moins 1 %. Il intervient pour diminuer la viscosité du verre et la viscosité à la température de liquidus. Il n'est pas présent en trop grande quantité ( $\text{MgO} > 6 \%$ ) car alors les durabilités chimiques du verre sont lourdement affectées. La composition massique des verres de l'invention renferme avantageusement de 1 à 4 % de  $\text{MgO}$ .

•  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{SrO}$  : ils sont présents pour éviter les phénomènes de séparation des phases, en référence aux durabilités chimiques. La présence de  $\text{BaO}$  s'est révélée indispensable.  $\text{BaO}$  est aussi utile pour diminuer la viscosité du verre.  $\text{BaO}$  présent de 1 à 5 %, l'est avantageusement de 1,5 à 4 %.  $\text{SrO}$  peut être présent jusqu'à 3 %. Les compositions des verres de l'invention sont toutefois avantageusement exemptes de  $\text{SrO}$  (à l'exception de traces inévitables :  $< 1\ 000$  ppm) dans la mesure où ce composé est onéreux. Des traces de  $\text{SrO}$  peuvent résulter de la présence dans la charge de matières premières recyclées...  $\text{CaO}$  peut être présent jusqu'à 5 %. Avantageusement, il n'est présent que jusqu'à 3 %. Il n'est pas obligatoirement présent. Un excès de ce type de composés ( $\text{BaO} + \text{CaO} + \text{SrO} > 13$ ) est préjudiciable en référence aux faibles valeurs de coefficient de dilatation thermique recherchées.

• ZnO : les compositions des verres de l'invention renferment du zinc (ZnO  $\geq$  2 %). Ce composé intervient principalement pour diminuer le coefficient de dilatation thermique. Il n'intervient pas en excès (ZnO > 12 %), pour éviter toute dévitrification. ZnO est avantageusement  
5 présent à des teneurs de 5 à 12 %.

On a indiqué ci-dessus des teneurs avantageuses pour chacun des ingrédients. Ces teneurs avantageuses sont à considérer indépendamment les unes des autres et peuvent l'être aussi en combinaison.

Ainsi, selon une variante préférée, les verres de l'invention ont  
10 une composition, exprimée en pourcentages en masse d'oxydes, qui renferme :

65 à 70 % de SiO<sub>2</sub>  
15 à 20 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
0 à 5 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
15 1 à 4 % de MgO  
0 à 3 % de CaO  
1,5 à 4 % de BaO, et  
5 à 12 % de ZnO.

Les verres de l'invention renferment ou sont susceptibles de  
20 renfermer (voir les 0 % indiqués) dans leur composition les ingrédients identifiés ci-dessus, en les teneurs indiquées ci-dessus et avec respect des deux conditions spécifiées ci-dessus.

De manière générale, les compositions des verres de l'invention renferment, pour au moins 96 % de leur masse, voire pour au moins  
25 98 % de leur masse, les ingrédients listés ci-dessus.

Leur composition peut tout-à-fait être constituée à quasi 100 % en masse (100 % en masse, aux impuretés, telles Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, près) desdits ingrédients. Il ne saurait toutefois être totalement exclu du cadre de l'invention la présence d'autres ingrédients, en quantité limitée bien  
30 évidemment, n'affectant pas substantiellement les propriétés des verres concernés (tout particulièrement le coefficient de dilatation thermique et les durabilités chimiques). A titre de tels autres ingrédients, on peut mentionner, de façon nullement limitative, les agents d'affinage et les colorants.

35 Les compositions des verres de l'invention ne renferment pas obligatoirement d'agent d'affinage. La présence d'un agent d'affinage

(d'au moins un agent d'affinage) peut toutefois être requise en référence à la qualité du verre recherchée (absence de bulles). Lorsqu'il est présent, le au moins un agent d'affinage ne l'est pas généralement à plus de 1 % (% massique exprimé en oxyde(s)) ; il l'est généralement à au moins 0,1 %. Il intervient, lorsque donc son intervention est souhaitée, très avantagement entre 0,1 % et 0,5 %. On préconise d'éviter l'utilisation des agents d'affinage conventionnels :  $As_2O_3$  et  $Sb_2O_3$  et d'utiliser en lieu et place de l'oxyde d'étain ( $SnO_2$ ). Il n'est toutefois nullement exclu du cadre de l'invention d'utiliser d'autres agents d'affinage, tel le chlore et l'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ). On prévoit donc expressément, mais de façon nullement limitative, la présence, conjointe ou séparée, de  $SnO_2$ , du chlore et de  $CeO_2$  au sein des compositions des verres de l'invention.

Les verres de l'invention, proposés comme matériaux constitutifs de plaques, se substituant avantagement à des plaques de vitrocéramique transparentes, incolores (avec une coloration jaunâtre), peuvent tout-à-fait être utilisés dans d'autres contextes, colorés dans leur masse. Les compositions indiquées ci-dessus peuvent donc renfermer, en outre, au moins un colorant, par exemple du cobalt, du nickel, du chrome, du manganèse et/ou du vanadium. Un tel au moins un colorant est présent en quantité efficace, généralement entre 0,001 et 2 % en masse (% exprimé en oxyde(s)).

Font ainsi partie intégrante de l'invention, les verres dont la composition massique est constituée à quasi 100 % en masse (100 % en masse, aux impuretés, telles  $Fe_2O_3$ , près), des ingrédients listés ci-dessus (en les portions indiquées, avec les conditions spécifiées), et d'au moins un autre ingrédient choisi parmi les agents d'affinage (le au moins un agent d'affinage, s'il est présent dans la composition, l'est généralement entre 0,1 et 1 % (voir ci-dessus)) et les colorants (le au moins un colorant, s'il est présent dans la composition, l'est généralement entre 0,001 % et 2 % en masse (voir ci-dessus)).

On rappelle que les verres de l'invention sont particulièrement intéressants, en ce qu'ils présentent :

- un faible coefficient de dilatation thermique : inférieur à  $30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , entre 20 et  $300^{\circ}C$ . Ledit coefficient de dilatation thermique est généralement compris entre 24 et  $30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ . Il est avantagement inférieur à  $27 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  ; et



- des durabilités chimiques acide (1/2 perte de masse par unité de surface) et basique (perte de masse par unité de surface) intéressantes : mesurées, respectivement, selon la norme DIN 12-116 et la norme ISO 695, inférieures à 400 mg/dm<sup>2</sup>, avantageusement inférieures à 250 mg/dm<sup>2</sup>.

En cela, ils sont particulièrement adaptés comme substrat pour plaques de cuisson pour un dispositif de cuisson par chauffage par induction.

On rappelle incidemment ici, qu'en l'absence de colorant dans leur composition, les verres de l'invention sont quasiment parfaitement incolores (ils ne renferment, en effet, ni quantité significative de TiO<sub>2</sub>, ni cristaux (à la différence des vitrocéramiques utilisés pour fabriquer des plaques de cuisson pour dispositifs de cuisson par chauffage par induction)). Ce « quasiment parfaitement incolore » peut être quantifié. Les verres de l'invention (sous la forme d'échantillons polis de 4 mm d'épaisseur) présentent, de manière générale, les propriétés optiques ci-après :

$$T_V > 90 \%$$

$$L^* > 95$$

a\* compris entre [- 0,5 - + 0,2], de préférence [- 0,3 - + 0,1]

$$b^* \text{ compris entre } [- 0,1 - + 1,0], \text{ de préférence } [- 0,1 - + 0,5]$$

$$YI < 2, \text{ de préférence } < 1.$$

Ces paramètres T<sub>V</sub> (transmission totale intégrée dans le visible (de 380 nm à 780 nm)), L\*, a\*, b\* (coordonnées colorimétriques dans l'espace de couleur CIELAB) et YI (indice de jaune) sont familiers à l'homme du métier. L\* et T<sub>V</sub> définissent la clarté des échantillons. Plus leur valeur est importante et plus l'échantillon (du verre en cause) est clair et transparent. Pour l'indice de jaune YI, plus sa valeur est faible et moins l'échantillon (du verre en cause) est jaune.

Les valeurs indiquées correspondent à des caractérisations à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-Proche IR double faisceaux équipé d'une sphère intégratrice. T<sub>V</sub>, L\*, a\* et b\* ont été calculés avec l'illuminant D65 et l'observateur 2°. L'indice de jaune (YI) est calculé sous l'illuminant D65, par l'équation suivante, définie par la norme ASTM E313 :

$$YI = [100 \times (1,2985X - 1,1335Z)]/Y$$
 dans laquelle X, Y et Z représentent les coordonnées tristimulaires de l'échantillon dans l'espace

colorimétrique CEI 1931, calculées pour un illuminant D65 et un observateur à 2°.

De surcroît, les verres de l'invention, comme mentionné ci-dessus, peuvent être obtenus aisément en raison de leur viscosité à la température de liquidus et de leur température de fusion. Ils présentent  
5 généralement :

- une viscosité à la température de liquidus supérieure à 300 Pa.s (3 000 poises), avantageusement supérieure à 500 Pa.s (5 000 poises) ;
- une viscosité de 30 Pa.s (300 poises) à une température inférieure à  
10 1 700°C.

Les verres de l'invention présentent par ailleurs des valeurs de température de transition vitreuse relativement élevées. Ceci est avantageux, dans un contexte de plaques en lesdits verres, pour décorer lesdites plaques avec des frites (voir le revêtement coloré invoqué ci-  
15 dessus).

L'homme du métier a sans nul doute saisi tout l'intérêt des verres de l'invention, tant du point de vue économique que du point de vue esthétique.

On rappelle qu'en référence au problème technique de la  
20 fourniture de plaques en vitrocéramique, transparentes, incolores, l'invention propose une alternative particulièrement avantageuse, sans utilisation de métaux alcalins (plus particulièrement de  $\text{Li}_2\text{O}$ ), sans mise en œuvre d'une étape de céramisation et aussi possiblement sans utilisation d'oxyde d'arsenic. Elle propose des verres, transparents, quasiment  
25 parfaitement incolores, des plaques en lesdits verres convenant parfaitement comme substrat pour plaques de cuisson par chauffage par induction.

Bien évidemment, le domaine d'application des verres de l'invention n'est pas limité à celui des plaques de cuisson, transparentes,  
30 incolores, avec revêtement. On a vu ci-dessus que lesdits verres peuvent être colorés... De manière générale, les verres de l'invention sont avantageusement utilisés dans des contextes requérant des verres à faible coefficient de dilatation thermique et durabilités chimiques importantes.

De façon nullement limitative, on préconise l'utilisation des  
35 verres de l'invention comme substrat d'un élément choisi parmi une plaque de cuisson pour un dispositif de cuisson par chauffage par

induction (voir ci-dessus) et un vitrage (notamment de grande taille). Les vitrages de grande taille, soumis à de fortes chaleurs, sont susceptibles de se déformer de façon conséquente. Un bas coefficient de dilatation thermique de leur verre constitutif est donc fortement appréciable. On a  
5 parlé de substrat d'une plaque de cuisson dans la mesure où la présence d'un revêtement n'est pas exclu, a été, en tout état de cause, expressément prévue (voir ci-dessus). Pour ce qui concerne les vitrages, il n'est pas exclu qu'ils comportent sur ledit substrat, au moins une couche (anti reflet, par exemple).

10 La présente invention a ainsi aussi pour objet, de manière générale, les articles constitués au moins en partie d'un verre aluminosilicaté tel que décrit ci-dessus, et tout particulièrement donc les plaques de cuisson pour dispositifs de cuisson par chauffage par induction et les vitrages de ce type.

15 Pour ce qui concerne les procédés d'obtention des verres de l'invention et articles au moins en partie constitués d'un verre de l'invention, il s'agit de procédés conventionnels (de procédés par analogie).

20 Le procédé d'obtention des verres comprend la fusion d'une charge de matières premières vitrifiable (convenable en référence à la composition du verre souhaitée), ladite fusion étant éventuellement suivie de l'affinage du verre fondu obtenu (lorsque ladite charge renferme au moins un agent d'affinage) ; et le refroidissement dudit verre fondu éventuellement affiné. On rappelle que la présence d'au moins un agent  
25 d'affinage n'est pas obligatoire et par ailleurs, l'homme du métier sait aussi affiner thermiquement un verre en l'absence d'agent d'affinage.

Le procédé d'obtention d'un article comprend :

- la fusion d'une charge de matières premières vitrifiable (convenable en référence à la composition du verre souhaitée), ladite fusion étant  
30 éventuellement suivie de l'affinage du verre fondu obtenu (lorsque ladite charge renferme au moins un agent d'affinage) (voir ci-dessus) ;
- le refroidissement et, simultanément, la mise en forme, à la forme désirée, du verre fondu obtenu ; et
- une recuisson et/ou un refroidissement contrôlé du verre mis en forme  
35 (pour limiter les contraintes dans sa masse).

On peut ensuite, de façon conventionnelle également, décorer l'article ainsi obtenu. Une telle étape de décoration comprend généralement une étape de dépôt de matière suivie d'un traitement thermique.

5 On insiste à nouveau sur l'intérêt de la présente invention qui propose des verres, convenant parfaitement comme substituts de certaines vitrocéramiques (l'obtention desdits verres dispensant évidemment d'une quelconque étape de céramisation).

10 On se propose maintenant d'illustrer l'invention par les exemples ci-après, plus précisément les exemples 1 à 5 de l'invention et les exemples comparatifs C1 à C11.

- Production

15 Pour produire des lots de 1 kg de verre, les matières premières, en les proportions (proportions exprimées en oxydes) indiquées dans la première partie des tableaux 1 et 2 ci-après, ont été soigneusement mélangées.

20 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. Ils y ont subi le cycle de fusion ci-après :

- maintien à 1 550°C, pendant 15 min ;
- montée en température de 1 550°C à 1 650°C, en 30 min ;
- maintien à 1 650°C, pendant 390 min.

25 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 5 mm. Des plaques de verre ont ainsi été obtenues. Elles ont été recuites à 750°C pendant une heure puis ensuite doucement refroidies.

- Propriétés

30 a) Les propriétés (identifiées ci-dessous) des verres obtenus sont indiquées dans la seconde partie des tableaux 1 et 2 ci-après.

Le CTE représente le coefficient de dilatation thermique (entre 20 et 300°C).

35 Tg (°C) correspond à la température de transition vitreuse. Il se confirme que les verres de l'invention présentent des valeurs de Tg relativement élevées (ce qui laisse plus de possibilités sur le choix des

compositions de frites décoratives, dans l'hypothèse où l'on prévoit de décorer l'une des faces de la plaque avec une telle fritte).

Les durabilités chimiques acide et basique indiquées ont été mesurées, respectivement, selon la norme DIN 12-116 et la norme  
5 ISO 695.

$T_{liq}$  (°C) est la température de liquidus. En fait, le liquidus est donné par une fourchette de températures et de viscosités associées (voir aussi la Viscosité  $T_{liq}$  (poises) donnée dans les tableaux) : la température la plus élevée correspond à la température minimum à laquelle aucun  
10 cristal n'est observé, la température la plus faible à la température maximum à laquelle des cristaux sont observés.

$T_{300 \text{ poises}}$  (°C) correspond à la température à laquelle la viscosité du verre est de 300 poises (30 Pa.s).

b) On a également indiqué dans le tableau 3 ci-après des propriétés optiques de certains verres de l'invention (ceux des exemples 3  
15 à 5). Les paramètres considérés –  $T_v$ ,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $YI$  – ainsi que leur méthode de mesure et/ou de calcul sont ceux indiqués ci-dessus.

Les propriétés optiques de ces verres de l'invention ont été comparées à celles d'une vitrocéramique (du type aluminosilicate de lithium (renfermant dans sa composition  $Li_2O$  et  $TiO_2$ ), de quartz- $\beta$ )  
20 transparente, incolore, de l'art antérieur. Il s'agit d'un échantillon de la vitrocéramique commercialisée par la société Eurokera (FR) sous la marque Keralite®.

Dans ledit tableau 3, on a indiqué les teneurs en fer desdits  
25 verres et vitrocéramique de sorte que les résultats indiqués (propriétés optiques) sont tout à fait comparables.

Les faibles valeurs des indices de jaune des verres de l'invention confirment les propos ci-dessus (valeurs faibles du fait de l'absence de  $TiO_2$  et de cristaux) et le grand intérêt, à cet égard, desdits verres.

30 • Commentaires

a) Les exemples 1 à 5 illustrent donc l'invention. Les verres des exemples 1, 2, 3 et 5 sont des verres d'aluminoborosilicate. Le verre de l'exemple 4 ne referme pas de bore dans sa composition.

Les verres de chacun desdits exemples montrent :

35 - un CTE  $< 30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  ;  
- des valeurs de durabilité chimiques inférieures à  $250 \text{ mg}/\text{dm}^2$  ;

- une viscosité de 300 poises à une température inférieure à 1 700°C ( $T_{300 \text{ poises}} < 1\,700^\circ\text{C}$ ), et

- une viscosité à la température de liquidus supérieure à 3 000 poises (Viscosité  $T_{\text{liq}} > 3\,000$  poises).

5 En référence à leur valeur de viscosité à la température de liquidus (fourchette de valeurs, en fait), les verres des exemples 1 et 2 sont préférés. En effet, la Demanderesse maîtrise parfaitement le formage du verre présentant une viscosité voisine de 3 000 poises. Ainsi, pour éviter tout problème de dévitrification, il convient d'utiliser des verres qui  
10 présentent une valeur minimale de viscosité à la température de liquidus supérieure à 3 000 poises, avantageusement supérieure à 5 000 poises. Le verre de l'exemple 5 est également très intéressant de ce point de vue (valeur de viscosité à la température de liquidus) mais un peu moins intéressant pour ce qui concerne la valeur de son CTE .

15 b) En référence aux exemples comparatifs C1 à C11, on ajoute les commentaires ci-après.

La composition du verre de l'exemple comparatif C1 ne renferme pas de BaO. Les compositions des verres des exemples comparatifs C4 et C7 ne renferment pas de MgO. Les verres desdits  
20 exemples comparatifs C1, C4 et C7 montrent une  $T_{300 \text{ poises}} > 1\,700^\circ\text{C}$ .

La composition du verre de l'exemple comparatif C2 est telle que la somme  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ , égale à 22, est inférieure à 23. Ce verre présente une valeur de CTE supérieure à  $30 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ .

25 Les compositions des verres des exemples comparatifs C5 et C6 renferment trop de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (plus de 9 %). La durabilité acide des verres n'est pas satisfaisante.

La composition du verre de l'exemple comparatif C11 renferme trop de ZnO (plus de 12 %). Ce verre ne présente pas une viscosité à la température de liquidus satisfaisante (problème de dévitrification).

30 La composition du verre de l'exemple comparatif C9 ne renferme ni BaO, ni ZnO. Les compositions des verres des exemples comparatifs C3, C8, C9 et C10 sont telles que les sommes  $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SrO}$  sont supérieures à 6. Les verres correspondants ne présentent pas de durabilités chimiques satisfaisantes.

Tableau 1 (exemples)

Exemples	1	2	3	4	5
<b>Composition (% en masse)</b>					
SiO <sub>2</sub>	66,9	66,9	66,2	66	65,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3	16,3	18,5	18,6	14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	4	2		8
CaO		1		1	3
MgO	3,5	2	3,5	2	3
SnO <sub>2</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
BaO	2,5	2	2,5	2	2,5
SrO					
ZnO	6,5	7,5	7	10,1	3,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO	26,8	27,8	27,5	28,7	25,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO – CaO – BaO – SrO	5	3	3	-1	5,5
<b>Propriétés</b>					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	25	24,5	24,8	24,9	28,7
Tg (°C)	749	743	776	782	717
Durabilité acide	82	84,7	31,8	3,3	225
(1/2 perte de masse – mg/dm <sup>2</sup> )		174			
Durabilité basique					
(perte de masse – mg/dm <sup>2</sup> )					
T <sub>liq</sub> (°C)	1350-1400	1350-1400	1400-1430	1430-1450	1250-1300
Viscosité T <sub>liq</sub> (poises)	7500-10500	9500-20000	3720-5570	4000-5000	30000- 75000
T <sub>300</sub> poises (°C)	1689	1699	1663	1676	1674

Tableau 2 (exemples comparatifs)

Exemples comparatifs	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<b>Composition (% en masse)</b>						
SiO <sub>2</sub>	69	67,7	67,7	67,7	66,2	66,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	14	14	14	14	14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	8	8	8	12	12
CaO	4,7	4	4	4		3
MgO	3	3	3		2	4
SnO <sub>2</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
BaO		3		2	2,5	
SrO						
ZnO	3		3	4	3	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO	23	22	25	26	29	26
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO – CaO – BaO – SrO	4,3	4	7	2	11,5	13
<b>Propriétés</b>						
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	28,7	30,3	27,8	26	24,2	27,1
Tg (°C)	730	738	715	719		707
Durabilité acide (1/2 perte de masse – mg/dm <sup>2</sup> )	235	35,4	1374	75,4	980	765
Durabilité basique (perte de masse – mg/dm <sup>2</sup> )	211	142	297	68,9		< 408
T <sub>liq</sub> (°C)	1300-1350	1200-1250	1200-1250	1250-1300		1150-1200
Viscosité T <sub>liq</sub> (poises)	20000-40000		> 400000	> 700000		100000-300000
T <sub>300 poises</sub> (°C)	1720		1697	1796	1704	1627



Tableau 2 (exemples comparatifs) suite

Exemples comparatifs	C7	C8	C9	C10	C11
<b>Composition (% en masse)</b>					
SiO <sub>2</sub>	66,9	66,2	65,7	65,7	66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,3	16	16	16	18,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	7	10	10	
CaO	3,5		2		
MgO		3	6	2	
SnO <sub>2</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
BaO	1,5	2		2	
SrO					
ZnO	7,5	5,5		4	15,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZnO	27,8	28,5	26	30	33,7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO – CaO – BaO – SrO	-1	8	14	10	0
<b>Propriétés</b>					
CTE (x10 <sup>-7</sup> /°C)	25	24	27,6	25,8	19,2
Tg (°C)	744	725	725	723	755
Durabilité acide (1/2 perte de masse – mg/dm <sup>2</sup> )	67,9	1194	1680	825	177
Durabilité basique (perte de masse – mg/dm <sup>2</sup> )	148,3		340	572	285
T <sub>liq</sub> (°C)	1370-1400	1350-1400	1200-1250	1400-1430	1450-1500
Viscosité T <sub>liq</sub> (poises)	10000-18000	7000-10500	> 12000	4500-7000	1500-3000
T <sub>300 poises</sub> (°C)	1740	1687	1610	1695	1650

Tableau 3

Propriétés optiques (épaisseur des échantillons : 4 mm)	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Vitrocéramique Keralite®
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en masse)	0,018	0,016	0,013	0,013
Tv (%) (D65 –observateur 2°)	91,3	91,1	91,6	87,6
L*, a*, b* [D65 –observateur 2°)	96,5, -0,11, 0,41	96,4, -0,10, 0,40	96,7, -0,10, 0,32	95,0, -0,47, 4,26
YI (ASTM E313)	0,72	0,72	0,57	7,72

REVENDEICATIONS

1. Verre aluminosilicaté, dont la composition est exempte, à  
 5 l'exception de traces inévitables, de métaux alcalins et renferme, exprimée  
 en pourcentages en masse d'oxydes, pour au moins 96 % de sa masse :

60 à 70 % de  $\text{SiO}_2$

13 à 22 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

0 à 9 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$

10 1 à 6 % de  $\text{MgO}$

0 à 5 % de  $\text{CaO}$

1 à 5 % de  $\text{BaO}$

2 à 12 % de  $\text{ZnO}$ , et

0 à 3 % de  $\text{SrO}$  ;

15 avec

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} > 23 \%$ , et

$\text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SrO} < 6 \%$ .

2. Verre aluminosilicaté selon la revendication 1, dont la  
 20 composition renferme de 5 à 12 % de  $\text{ZnO}$ .

3. Verre aluminosilicaté selon la revendication 1 ou 2, dont la  
 composition ne renferme pas, à l'exception de traces inévitables, de  $\text{SrO}$ .

25 4. Verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des  
 revendications 1 à 3, dont la composition, exprimée en pourcentages en  
 masse d'oxydes, renferme :

65 à 70 % de  $\text{SiO}_2$

15 à 20 % d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

30 0 à 5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$

1 à 4 % de  $\text{MgO}$

0 à 3 % de  $\text{CaO}$

1,5 à 4 % de  $\text{BaO}$ , et

5 à 12 % de  $\text{ZnO}$ .

35

5. Verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dont la composition est exempte, à l'exception de traces inévitables, de  $B_2O_3$ .

5 6. Verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dont la composition renferme au moins 0,1 % de  $B_2O_3$ .

10 7. Verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dont la composition renferme, en outre, au moins un agent d'affinage.

15 8. Verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dont la composition renferme, en outre, au moins un colorant.

20 9. Verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dont  
- le coefficient de dilatation thermique (CTE), de 20 à 300°C, est inférieur à  $30 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ , avantageusement inférieur à  $27 \times 10^{-7}/^{\circ}C$  ; et  
- les durabilités chimiques acide (1/2 perte de masse par unité de surface) et basique (perte de masse par unité de surface), mesurées, respectivement selon la norme DIN 12-116 et la norme ISO 695, sont inférieures à  $400 \text{ mg/dm}^2$ , avantageusement inférieures à  $250 \text{ mg/dm}^2$ .

25 10. Verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dont  
- la viscosité à la température de liquidus est supérieure à 300 Pa.s (3 000 poises), avantageusement supérieure à 500 Pa.s (5 000 poises) ;  
- une viscosité de 30 Pa.s (300 poises) à une température inférieure à 1 700°C.

35 11. Article, constitué au moins en partie d'un verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, choisi

notamment parmi une plaque de cuisson pour un dispositif de cuisson par chauffage par induction et un vitrage.

- 5 12. Utilisation d'un verre aluminosilicaté selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comme substrat d'un élément choisi parmi une plaque de cuisson pour un dispositif de cuisson par chauffage par induction et un vitrage.

# 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**

NEANT

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

US 2012/114955 A1 (CORNING INC [US]) 10 mai 2012 (2012-05-10)

US 5 851 939 A (MIWA SHINKICHI [JP]) 22 décembre 1998 (1998-12-22)

US 2012/040211 A1 (MURATA TAKASHI [JP] ET AL) 16 février 2012 (2012-02-16)

GB 2 079 119 A (BFG GLASSGROUP) 10 février 1982 (1982-02-10)

US 6 468 933 B1 (NARITA TOSHIHARU [JP] ET AL) 22 octobre 2002 (2002-10-22)

US 2006/160691 A1 (KAWAGUCHI MASATAKA [JP] ET AL) 20 juillet 2006 (2006-07-20)

JP 2003 137591 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 14 mai 2003 (2003-05-14)

EP 1 118 595 A2 (SCHOTT GLAS [DE]; ZEISS STIFTUNG [DE] SCHOTT GLAS [DE]) 25 juillet 2001 (2001-07-25)

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

NEANT