
EXAMEN EUROPÉEN DE QUALIFICATION 2002

EPREUVE B CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | |
|---|-------------------|
| * Annexe 1
Description de la Demande | 2002/B(C)/f/1-11 |
| * Annexe 2
Notification | 2002/B(C)/f/12-13 |
| * Annexe 3
Document D 1 (État de la technique) | 2002/B(C)/f/14-15 |
| * Annexe 4
Document D 2 (État de la technique) | 2002/B(C)/f/16-20 |
| * Annexe 5
Lettre du demandeur | 2002/B(C)/f/21 |

Annexe 1 (la demande)

DESCRIPTION DE LA DEMANDE

Notre invention concerne les carreaux muraux et notamment un émail pour de tels carreaux. Les émaux pour carreaux sont faits en mélangeant un précurseur de première fusion en poudre (une fritte) avec des substances minérales en poudre et, si nécessaire, un pigment. Ce mélange est appliqué à la surface des carreaux et soumis à une cuisson pour donner la

5 finition de surface désirée. Nous avons développé une nouvelle fritte pour l'émaillage des carreaux, qui est particulièrement utile pour les carreaux muraux d'intérieur. En utilisant notre fritte, un carreau mural d'intérieur peut être fabriqué en une seule étape de cuisson. Les émaux pour carreaux sont appropriés à la fabrication de carreaux combinant une apparence attrayante avec une bonne résistance à l'usure et aux acides.

10 Il est d'usage courant de fabriquer des carreaux muraux d'intérieur par un procédé de double cuisson. Ce procédé classique comprend les phases suivantes: formation d'un carreau vert (c.-à-d. d'un carreau non cuit), une première cuisson (cuisson dite biscuit), refroidissement, émaillage, et une seconde cuisson (cuisson de brillance).

15 Les carreaux muraux d'intérieur sont fabriqués par double cuisson en raison du fait qu'ils nécessitent un émail épais. A la suite de la décomposition thermique des substances minérales carbonatées et de la combustion de substances organiques, il y a génération de gaz lorsque l'on procède à la cuisson de carreaux verts. La présence d'une couche émaillée

20 épaisse, fondue ou partiellement fondue, empêchera le passage libre de ces gaz, donnant de ce fait naissance à des bulles dans la couche d'émail et à un aspect inacceptable du carreau final.

La génération de gaz dépend des conditions de cuisson. Si le carreau vert est chauffé

25 lentement, de telle manière qu'il existe un équilibre thermique entre le carreau vert et l'atmosphère du four, la génération de gaz cessera à une température du four située entre 700 et 800°C. Or dans les fours typiques du commerce (p. ex. un four à rouleaux) la température augmente rapidement et, dans ce cas, un gradient thermique s'établit dans le carreau vert. Dans un four à rouleaux, il y a toujours génération de gaz à des températures du four

30 supérieur au point initial de ramollissement et de fusion d'un émail standard (environ 1000°C). Par conséquent la présence d'un émail épais lors de la cuisson d'un carreau vert conduit à la présence de bulles dans l'émail final.

Cet inconvénient est absent dans le système à double cuisson, étant donné que le corps auquel est appliqué l'émail est sous une forme qui ne peut pas conduire à un dégagement de gaz. C'est pourquoi même une couche d'émail très épaisse est exempte de bulles. Il est donc possible de fabriquer un carreau mural d'intérieur ayant une surface émaillée lisse de grande qualité. Il est toutefois évident que la nécessité de cuire les carreaux deux fois entraîne des coûts considérables.

Les émaux de carreaux doivent être également résistants à l'usure et aux acides, car autrement ils sont rapidement abîmés par le nettoyage ménager quotidien.

Selon un aspect de la présente invention, une fritte pour un émail de carreau comporte les constituants suivants :

SiO₂ : 55 à 65 % en poids

Al₂O₃ : 10 à 18 % en poids

CaO : 18 à 25 % en poids

Oxydes de métal alcalin : 0,5 à 4 % en poids

ZrO₂ : 0 à 10 % en poids

B₂O₃ : 0 à 2 % en poids

Un ou plusieurs des composés du groupe comprenant MgO, BaO, SrO et ZnO : 0 à 10 % en poids au total

Autres oxydes, chlorures ou sulfates jusqu'à 3 % en poids.

Selon un autre aspect de la présente invention, un émail pour carreau est composé de 100 parties en poids des composants suivants (a) à (i) et de 0 à 15 parties en poids de pigment.

(a) 50 à 90 parties en poids d'une fritte de composition suivante

SiO₂ 55 à 65 % en poids

Al₂O₃ 10 à 18 % en poids

CaO 18 à 25 % en poids

Oxydes de métal alcalin 0,5 à 4 % en poids

ZrO₂ 0 à 10 % en poids

B₂O₃ 0 à 2 % en poids

Un ou plusieurs des composés du groupe comprenant MgO, BaO, SrO et ZnO 0 à 10 % en poids au total

Autres oxydes, chlorures ou sulfates jusqu'à 3 % en poids

-
- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| (b) Feldspath : | 8 à 25 parties en poids |
| (c) Argile : | 0,5 à 10 parties en poids |
| (d) Silicate de zirconium : | 0 à 20 parties en poids |
| (e) Quartz : | 0 à 10 parties en poids |
| 5 (f) Alumine : | 0 à 5 parties en poids |
| (g) Dioxyde de titane : | 0 à 10 parties en poids |
| (h) Carbonate de baryum : | 0 à 10 parties en poids |
| (i) Oxyde de zinc : | 0 à 5 parties en poids |

10 Selon un autre aspect de la présente invention, une méthode de fabrication de carreaux muraux d'intérieur comprend l'application à un corps vert d'un émail composé de 100 parties en poids desdits composants (a) à (i) et 0 à 15 parties en poids d'un pigment, le séchage et la cuisson du corps émaillé.

15 Des modes de réalisation de la présente invention vont maintenant être décrits uniquement à titre d'exemples :

La fritte de la présente invention contient moins d'oxydes de métal alcalin et de B_2O_3 que les frittes utilisées pour la fabrication de carreaux émaillés traditionnels ; pour cette raison sa viscosité diminue très lentement lorsqu'elle est chauffée à une température supérieure à son point de ramollissement. Il s'en suit qu'un émail pour carreaux fabriqué à l'aide de cette fritte ne fond pas complètement pour recouvrir toute la surface du carreau avant d'être chauffé bien au-delà de son point de ramollissement. Cela signifie que des gaz dégagés par un corps de carreau vert peuvent traverser un émail à base de la présente fritte sans donner lieu à une formation de bulles qui resteraient dans le carreau émaillé final.

On trouvera ci-après une description détaillée de chaque composant et des modes de réalisation préférés de la fritte selon la présente invention.

Les constituants principaux de la fritte selon la présente invention sont SiO_2 et Al_2O_3 . Ce sont ces composants qui sont en premier lieu responsables du point de ramollissement élevé de la fritte. Ils forment un réseau de verre aluminosilicaté dans l'émail final.

La fritte contient des oxydes de métal alcalin (désignés ci-après par R_2O) et du CaO qui favorisent la vitrification.

Selon la présente invention, la fritte comprend 55 à 65 % en poids de SiO_2 , 10 à 18 % en poids de Al_2O_3 , 18 à 25 % en poids de CaO et 0,5 à 4 % en poids de R_2O . Ces domaines de concentration conduisent à une fritte ayant des propriétés ramollissantes qui évitent la formation de bulles dans l'émail, tout en garantissant en même temps que l'émail fond complètement pour recouvrir le carreau.

D'excellents résultats ont été obtenus lorsque la fritte contient 60 à 64 % en poids de SiO_2 , 12 à 16 % en poids de Al_2O_3 , 19 à 23 % en poids de CaO et 1 à 3 % en poids de R_2O .

Eventuellement la fritte peut contenir du Li_2O en tant qu'oxyde de métal alcalin. La présence de Li_2O a comme effet que l'émail a une surface très lisse. La teneur en Li_2O devrait être de préférence entre 0,5 et 1,5 % en poids. Si elle est inférieure à 0,5 % en poids, elle ne contribue pas au caractère lisse de la surface émaillée ; et une teneur supérieure à 1,5 % en poids peut provoquer la formation de petits trous dans la surface émaillée. La fritte conforme à la présente invention peut contenir B_2O_3 , MgO , ZnO , SrO et BaO , en cas de besoins. Toutefois, ces oxydes abaissent le point de ramollissement de la fritte et, s'ils sont présents en quantité excessive des bulles peuvent se former. Ainsi la teneur en B_2O_3 doit être inférieure à 2 % en poids, et plus particulièrement à 1 % en poids. La teneur en chacun des MgO , BaO , SrO et ZnO doit être de préférence inférieure à 5 % en poids, et plus particulièrement à 3 % en poids. La teneur totale en MgO , BaO , SrO et ZnO doit être de 10 % en poids ou moins.

La fritte selon la présente invention peut éventuellement contenir 10 % en poids de ZrO_2 ou moins pour conférer un pouvoir masquant à l'émail (c.-à-d. pour faire en sorte que l'émail soit opaque et couvre la couleur et la rugosité du carreau).

La fritte selon la présente invention peut en outre contenir d'autres oxydes (p. ex. BaO), chlorures et sulfates. La teneur totale en ces composés doit être inférieure à 3 % en poids, et plus particulièrement à 1 % en poids.

La fritte selon la présente invention peut être fabriquée en mélangeant des matières premières standard pour frites en les fondant, puis en refroidissant et en broyant le mélange résultant. Par exemple, le procédé de fabrication peut comprendre le broyage de matières premières, la fonte de la poudre à 1300-1500°C pendant une heure à une heure et demie, suivie d'une trempe et un broyage, par exemple dans un broyeur à billes.

L'émail pour carreaux selon la présente invention présente les caractéristiques suivantes. Il est composé de 100 parties en poids des composés (a) (la fritte) à (i) susmentionnés, et de 0 à 15 parties en poids de pigment.

10 Le feldspath (b) et l'argile (c) élèvent le point de fusion de l'émail. Pour faire en sorte que l'émail selon la présente invention ait un point de fusion approprié, la teneur en feldspath doit être de 8 à 25 parties en poids, de préférence de 15 à 21 parties en poids, et la teneur en argile (p. ex. kaolin) doit être de 0,5 à 10 parties en poids, de préférence de 2 à 4 parties en poids.

15 Le silicate de zirconium (d) confère à l'émail un pouvoir masquant. La teneur en silicate de zirconium doit être de 0 à 20 parties en poids, de préférence de 10 à 15 parties en poids. De par la présence de quartz (e), d'alumine (f), de dioxyde de titane (g), de carbonate de baryum (h) et d'oxyde de zinc (i) on contrôle le point de fusion de l'émail et la brillance de la surface émaillée. Leur teneur respective doit être de 0 à 10 parties en poids pour le quartz, de 0 à 5 parties en poids pour l'alumine, de 0 à 10 parties en poids pour le dioxyde de titane, de 0 à 10 parties en poids pour le carbonate de baryum et de 0 à 5 parties en poids pour l'oxyde de zinc.

On ajoute le pigment, si nécessaire, pour améliorer l'aspect de la surface émaillée du carreau. Tout pigment utilisé pour les carreaux est acceptable à cette fin. La teneur en pigment est de 0 à 15 parties en poids pour 100 parties en poids du total des composants (a) à (i).

L'émail pour carreaux selon la présente invention est préparé par mise en suspension des composants (a) à (i) et du pigment dans de l'eau ou de l'alcool. On utilise habituellement au cours de cette étape un agent de suspension. Pour ce faire on introduit dans un broyeur à billes l'ensemble des composants solides, de 30 à 45 parties en poids d'eau et de 0,05 à 0,50 parties en poids d'un agent de suspension pour 100 parties en poids du mélange de composants et on soumet le mélange à un broyage. La suspension d'émail pour carreaux ainsi obtenue constitue la barbotine d'émail pour carreaux.

La barbotine d'email pour carreaux est ensuite appliquée à des carreaux verts prémoulés en des quantités telles que l'épaisseur de l'email après séchage soit de 0,1 à 2 mm, mais de préférence de 0,3 à 1 mm. L'application de l'email peut se faire de n'importe quelle manière. Une fois que la barbotine d'email pour carreaux a été appliquée aux carreaux

5 verts, ceux-ci sont séchés, puis cuits. La cuisson devrait s'effectuer de préférence à l'aide d'un four à rouleaux. Les carreaux dont la qualité est la meilleure sont obtenus lorsque la température de cuisson est de 1 170 à 1 220°C. Le carreau ayant été soumis à une cuisson est retiré du four à rouleaux et est prêt à être expédié après avoir été emballé.

10 L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux exemples suivants et exemples comparatifs, selon lesquels des expériences ont été effectuées avec des corps de carreaux verts mesurant 10 x 10 x 0,5 cm, qui ont été fabriqués au préalable en formant un mélange broyé composé de 45 parties en poids d'agalmatolite, 40 parties en poids d'argile, 10 parties en poids de calcaire et 5 parties en poids de chamotte. Dans tous

15 les exemples, la cuisson a été effectuée dans un four à rouleaux de 25 m de long à travers duquel on a fait passer les carreaux à la vitesse de 1,0 m/min. La température maximale dans la zone de cuisson a été maintenue à 1 190°C.

Exemple 1

20 Une fritte a été préparée. La composition chimique de la fritte est présentée dans le tableau 1.

Soixante-dix parties en poids de cette fritte ont été mélangées avec 15 parties en poids de feldspath (b), 2 parties en poids d'argile (c) et 13 parties en poids de silicate de

25 zirconium (d), aucun pigment n'ayant été utilisé. Le mélange résultant a été passé au broyeur à billes avec 33 parties en poids d'eau et 0,20 parties en poids d'un agent de suspension. On a ainsi obtenu une barbotine d'email. Cette barbotine d'email a été appliquée sur les susdits corps verts de carreaux en une quantité telle que l'épaisseur de l'email après séchage était d'environ 0,6 mm. Après séchage, les corps émaillés ont été

30 soumis à une cuisson.

On a ainsi obtenu des carreaux muraux d'intérieur de grande qualité, présentant une couche d'email lisse, épaisse, brillante et exempte de bulles. Cet email pour carreaux était également résistant à l'usure et aux acides.

Exemples 2 à 8

- On a préparé des frites ayant les compositions détaillées au tableau 1 de la même manière que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que le rapport entre les matières premières a été modifié et que des matières premières supplémentaires (oxyde de bore, magnésie et oxyde zinc) ont été utilisées. La fritte a été mise sous forme de barbotine d'émail et cette barbotine d'émail a été appliquée à des corps verts, après quoi il a été procédé à un séchage et une cuisson, comme dans l'exemple 1.
- 10 Les carreaux muraux d'intérieur ainsi obtenus présentaient le même excellent aspect de surface et les mêmes propriétés que ceux produits dans l'exemple 1.

Exemples comparatifs 1 à 3

- 15 On a répété la même procédure que celle utilisée dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la composition a été modifiée, comme le montre le tableau 1. Tous les carreaux ainsi obtenus présentaient des bulles dans la couche d'émail.

Tableau 1 Composition des frites (tous les chiffres expriment des parties en poids de la fritte) :

Exemple	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Oxydes de métal alcalin R ₂ O	ZrO ₂	B ₂ O ₃	Total de MgO, SrO, ZnO et BaO	Formation de bulles
1	61,4	15,1	23,0	0,5	-	-	-	Non
2	61,4	14,0	22,6	1,0	-	-	1,0	Non
3	63,4	12,0	19,6	2,0	-	1,0	2,0	Non
4	57,5	12,2	19,6	1,7	8,5	-	-	Non
5	60,0	16,0	18,5	2,0	-	1,5	1,0	Non
6	58,0	14,0	24,0	3,0	-	-	1,0	Non
7	61,0	14,0	20,0	3,0	-	-	2,0	Non
8	59,8	12,6	21,6	2,0	-	-	4,0	Non
Comp. 1	60,0	12,0	20,0	7,0	-	1,0	-	Oui
Comp. 2	53,0	19,0	18,0	3,0	-	2,0	3,0	Oui
Comp. 3	68,0	6,0	23,0	2,0	-	1,0	-	Oui

Exemples 9 à 14 et exemples comparatifs 4 à 6

Des émaux ont été préparés de la même façon que dans l'exemple 1. La fritte de l'exemple 2 a été combinée avec du feldspath, de l'argile, du pigment et les autres composants comme le montre le tableau 2. Le pigment a été utilisé à raison de 5 parties pour 100 parties de l'émail pour carreaux. Le pigment était constitué par un mélange standard disponible dans le commerce à base de manganèse et de cobalt, ce qui a conduit à des carreaux avec un émail de couleur rouge vin. Les émaux ont été appliqués à des carreaux verts, puis on a procédé à un séchage et à une cuisson.

10

Dans les exemples 9 à 14, on a obtenu des carreaux muraux d'intérieur de grande qualité, présentant une couche d'émail lisse, épaisse, brillante et exempte de bulles, et d'une bonne résistance à l'usure et aux acides. Au contraire, dans les exemples comparatifs 4 à 6, des bulles se sont formées dans l'émail en cours de cuisson.

Tableau 2 Composition de l'émail pour carreaux (toutes les données sont exprimées en parties en poids de l'émail)

Exemple	Fritte	Feld-spath	Argile	Silicate de zirconium	Quartz	Alumine ou dioxyde de titane	Carbonate de baryum	Oxyde de zinc
9	68	17	2	13	-	-	-	-
10	60	21	2	13	-	-	-	4
11	55	20	2	13	10	3 (alumine)	-	-
12	80	15	5	-	-	-	-	-
13	60	20	2	10	-	8 (dioxyde de titane)	-	-
14	55	20	2	10	4	2 (alumine)	7	-
Comp. 4	95	3	2	-	-	-	-	-
Comp. 5	70	-	5	10	15	-	-	-
Comp. 6	70	-	5	-	-	15	-	5

Revendications

1. Fritte pour un émail pour carreaux consistant en :

SiO ₂ :	55 à 65 % en poids
Al ₂ O ₃ :	10 à 18 % en poids
CaO :	18 à 25 % en poids
Oxydes de métal alcalin :	0,5 à 4 % en poids
ZrO ₂ :	0 à 10 % en poids
B ₂ O ₃ :	0 à 2 % en poids
MgO, BaO, SrO et ZnO :	0 à 10 % en poids au total
Autres oxydes, chlorures ou sulfates:	jusqu'à 3 % en poids

2. Email pour carreaux consistant en 100 parties en poids des composants suivants (a) à (i) et 0 à 15 parties en poids de pigment

(a) Fritte telle que définie dans la revendication 1 :	50 à 90 parties en poids
(b) Feldspath :	8 à 25 parties en poids
(c) Argile :	0,5 à 10 parties en poids
(d) Silicate de zirconium :	0 à 20 parties en poids
(e) Quartz :	0 à 10 parties en poids
(f) Alumine :	0 à 5 parties en poids
(g) Dioxyde de titane :	0 à 10 parties en poids
(h) Carbonate de baryum :	0 à 10 parties en poids
(i) Oxyde de zinc :	0 à 5 parties en poids

3. Procédé pour la fabrication de carreaux muraux comprenant l'application à un carreau vert d'un émail composé comme défini à la revendication 2, cette application étant suivie d'un séchage et de la cuisson du carreau émaillé.

Annexe 2 (NOTIFICATION)

- 1) Le document 1, qui représente l'état de la technique au sens de l'Article 54(3) et (4) CBE pour tous les Etats contractants, divulgue une fritte détruisant la nouveauté de la revendication 1 (cf. paragraphe 4 et revendication 1).
- 1.1) Le document 2 divulgue des frittes, des émaux pour carreaux et des méthodes détruisant la nouveauté de l'objet des revendications 1 à 3 (Articles 52(1), 54(1) et 54(2) CBE) (cf. revendication 1, exemple).
- 2) Si le demandeur souhaite maintenir la demande, il convient de déposer de nouvelles revendications tenant compte des objections ci-dessus. Il faut prendre soin de s'assurer que les nouvelles revendications satisfont aux exigences de la CBE en matière de nouveauté, d'activité inventive, de clarté et, le cas échéant, d'unité (Articles 54, 56, 84 et 82 CBE). Le demandeur doit également s'assurer que la demande n'est pas modifiée d'une manière telle que son objet s'étende au-delà du contenu de la demande telle qu'elle a été déposée (Article 123(2) CBE).
- 3) Dans la réponse, les différences entre les nouvelles revendications et l'état de la technique ainsi que leur pertinence doivent être indiquées. En outre, l'invention doit être présentée de telle manière que le problème technique résolu par rapport à l'art antérieur, la solution proposée à ce problème ainsi que l'opinion du demandeur vis-à-vis de l'activité inventive (Règle 27(1)(c) CBE et Directives C-IV, 9.5) puissent être clairement compris.
- 4) Une revendication indépendante doit préciser toutes les caractéristiques techniques nécessaires pour définir l'invention (Directives C-III, 4.4). Chaque revendication indépendante doit donc contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles pour la solution du problème sur lequel se fonde l'invention.

-
- 5) Afin de faciliter l'examen de la question de savoir si l'objet des nouvelles revendications s'étend au-delà du contenu de la demande telle qu'elle a été déposée, le demandeur est invité à indiquer avec précision où, dans les documents de la demande, les modifications proposées trouvent un fondement (Article 123(2) CBE, Directives E-II, 1 et C-VI, 5, 4).
- 6) Il est suggéré que l'adaptation de la description à toute nouvelle revendication soit ajournée jusqu'à ce que la division d'examen indique qu'un jeu de revendications est admissible.

Annexe 3 (DOCUMENT 1, état de la technique au sens des Articles 54(3) et (4) pour tous les Etats contractants)

La présente invention se rapporte une céramique d'alumine émaillée et à une fritte appropriée pour la fabrication de l'émail.

Les céramiques sont de plus en plus utilisées dans le domaine de l'électronique. Il a récemment été établi que les propriétés thermiques des céramiques à base d'alumine en font d'excellents candidats pour la constitution de la tête thermique d'une imprimante ou d'un récepteur de fac-similés. La surface des têtes thermiques doit toutefois être très lisse et il n'est pas économiquement viable de polir une céramique à base d'alumine jusqu'au niveau de poli aujourd'hui exigé.

Le problème que se propose de résoudre la présente invention est donc de fournir par une méthode économique une céramique à base d'alumine présentant une surface très lisse. La solution proposée à ce problème est d'émailler la surface de la céramique en alumine en utilisant la composition de fritte définie ci-dessous. Il a été découvert, en ayant recours à cette fritte, que de façon surprenante il devient possible d'obtenir une surface émaillée présentant le poli requis sans dégrader les propriétés thermiques de la céramique à base d'alumine.

La fritte utilisée a la composition suivante :

SiO ₂ :	de 63 à 65 % en poids
Al ₂ O ₃ :	de 12 à 14 % en poids
ZrO ₂ :	de 1 à 5 % en poids
CaO :	de 15 à 20 % en poids
Oxydes de métal alcalin :	de 0,5 à 4 % en poids
ZnO :	jusqu'à 5 % en poids
B ₂ O ₃ :	jusqu'à 5 % en poids

Des oxydes supplémentaires peuvent être présents pour une teneur allant jusqu'à 5 % en poids.

Exemple

100 parties en poids d'une fritte granulée ayant la composition suivante : SiO_2 : 64 % en poids ; Al_2O_3 : 12 % en poids ; ZrO_2 : 2 % en poids ; CaO : 19,5 % en poids ; Li_2O : 1 % en poids et B_2O_3 : 1,5 % en poids ont été introduites dans un broyeur à billes. 33 parties en poids d'eau et 1,5 parties en poids d'éthylcellulose ont été ajoutées et le mélange a été broyé jusqu'à ce qu'il forme une pâte fluide.

La pâte de fritte de verre a été appliquée par sérigraphie sur la surface d'une céramique en alumine précuite afin d'obtenir un revêtement uniforme. La couche de pâte a été séchée à 120°C , puis cuite à $1\,400^\circ\text{C}$ de manière à garantir que l'émail fonde et couvre la surface de l'alumine. La plaque d'alumine résultante a été recouverte d'une couche d'émail très uniforme d'une épaisseur de 0,1 mm. Les propriétés thermiques de l'alumine émaillé et le caractère lisse de la surface émaillée ont été testées. Les propriétés thermiques et le caractère lisse de la surface se sont révélés excellents et par conséquent le produit était idéalement adapté pour une utilisation comme tête thermique, pour un récepteur de fac-similés ou pour une imprimante.

Revendications

1. Une fritte présentant la composition suivante :

SiO_2 :	de 63 à 65 % en poids
Al_2O_3 :	de 12 à 14 % en poids
ZrO_2 :	de 1 à 5 % en poids
CaO :	de 15 à 20 % en poids
Oxydes de métal alcalin :	0,5 à 4 % en poids
ZnO :	jusqu'à 5 % en poids
B_2O_3 :	jusqu'à 5 % en poids
Oxydes supplémentaires	jusqu'à 5 % en poids
2. Pièce céramique en alumine caractérisée par le fait qu'au moins une surface de la pièce est émaillée à l'aide d'une fritte ayant la composition définie à la revendication 1.
3. Utilisation de la pièce céramique en alumine de la revendication 2 comme tête thermique pour un récepteur de fac-similés ou pour une imprimante.

Annexe 4 (DOCUMENT 2 illustrant l'état de la technique)

Notre invention concerne un émail pour des carreaux muraux d'intérieur. Les émaux pour carreaux sont obtenus par mélange d'un précurseur préformé en poudre (fritte) avec des substances minérales en poudre et, si nécessaire, un pigment. Le mélange est appliqué à la surface du carreau et soumis à une cuisson afin d'obtenir un carreau attrayant

5 présentant une surface résistante à l'usure et aux agents de nettoyage ménager acides. Nous avons développé un émail pour carreaux propre à satisfaire à toutes ces exigences. L'émail pour carreaux peut être fabriqué en ayant recours à une seule étape de cuisson.

10 Fréquemment, les carreaux émaillés fabriqués en ayant recours à une seule étape de cuisson (ce qui signifie que la cuisson du carreau vert a lieu simultanément à la fusion de l'émail) souffrent d'un aspect médiocre de l'émail dû à la présence de bulles ou présentent une résistance à l'usure et aux acides insuffisante. Nous avons développé un émail pour carreaux pour un procédé à une seule étape de cuisson permettant de combiner un aspect attrayant avec une bonne résistance à l'usure et aux acides.

15

L'émail pour carreaux selon la présente invention possède la composition suivante :

100 parties en poids des composants suivants (a) à (i) et de 0 à 15 parties en poids de pigment.

20 a) 50 à 90 parties en poids d'une fritte de composition suivante :

SiO ₂	55 à 65 % en poids
Al ₂ O ₃	10 à 18 % en poids
CaO	18 à 25 % en poids
Oxydes de métal alcalin	0,5 à 4 % en poids
25 ZrO ₂	0 à 10 % en poids
B ₂ O ₃	0 à 2 % en poids
MgO, BaO, SrO et ZnO	0 à 10 % en poids au total

(b) Feldspath :	8 à 25 parties en poids
(c) Argile :	0,5 à 10 parties en poids
(d) Silicate de zirconium :	0 à 20 parties en poids
(e) Quartz :	0 à 10 parties en poids
5 (f) Alumine :	0 à 5 parties en poids
(g) Dioxyde de titane :	0 à 10 parties en poids
(h) Carbonate de baryum :	0 à 10 parties en poids
(i) Oxyde de zinc :	0 à 5 parties en poids

10 L'émail pour carreaux selon la présente invention a les caractéristiques suivantes. Il est composé de 100 parties en poids du composant (a) (la fritte) et des composants (b) à (i) susmentionnés, et de 0 à 15 parties en poids de pigment.

15 Selon la présente invention, la fritte (a) comprend 55 à 65 % en poids de SiO_2 , 10 à 18 % en poids de Al_2O_3 , 18 à 25 % en poids de CaO et 0,5 à 4 % en poids d'oxydes de métal alcalin désignés par R_2O et le cas échéant d'autres oxydes. Ces domaines de concentration confèrent à la fritte des propriétés ramollissantes qui évitent la formation de bulles dans l'émail, tout en garantissant en même temps que l'émail fond complètement pour recouvrir le carreau.

20 La fritte peut éventuellement contenir Li_2O en tant qu'oxyde de métal alcalin. La présence de Li_2O fait que l'émail présente une surface très régulière. La teneur en Li_2O doit de préférence être de 0,5 % à 1,5 % en poids. A une teneur inférieure à 0,5 % en poids, il ne contribue pas à l'aspect lisse de la surface émaillée ; et à une teneur supérieure à 1,5 % en poids, il peut conduire à la formation de petits trous dans la surface émaillée. La fritte

25 selon la présente invention peut contenir B_2O_3 , MgO , ZnO , SrO et BaO , suivant les besoins. Ces oxydes abaissent toutefois le point de ramollissement de la fritte, et s'ils sont présents en une quantité excessive, des bulles peuvent se former. Ainsi le B_2O_3 doit être présent à moins de 2 % en poids, et plus spécialement à moins de 1 % en poids. MgO ,

30 BaO , SrO et ZnO sont chacun de préférence présents à moins de 5 % en poids, et plus spécialement à moins de 3 % en poids. La quantité totale en MgO , BaO , SrO et ZnO doit être de 10 % en poids ou moins.

La fritte selon la présente invention peut éventuellement contenir 10 % ou moins de ZrO_2 afin de conférer un pouvoir masquant à l'émail.

Lorsqu'ils sont présents à des concentrations comprises dans les plages indiquées, les composants (b) à (i) conduisent à un émail suffisamment résistant à l'usure et aux acides tout en contribuant à un aspect attrayant de l'émail.

- 5 L'émail pour carreaux selon la présente invention est préparé par mise en suspension dans de l'eau ou dans de l'alcool des composants (a) à (i) et, si nécessaire, d'un pigment. On utilise habituellement un agent de suspension dans cette étape. L'émail pour carreaux est obtenu après introduction dans un broyeur à billes de tous les composants solides, de 30 à 45 parties en poids d'eau et de 0,05 à 0,50 parties en poids d'agent de suspension
10 pour 100 parties en poids du mélange des composants et broyage du mélange obtenu. La suspension d'émail pour carreaux résultante constitue la barbotine d'émail pour carreaux.

La barbotine d'émail pour carreaux est ensuite appliquée à des carreaux verts prémoulés en des quantités telles que l'épaisseur de l'émail après séchage soit de 0,1 à 2 mm, mais
15 de préférence de 0,3 à 1 mm. L'application de l'émail peut se faire de n'importe quelle manière. Une fois que la barbotine d'émail pour carreaux a été appliquée aux carreaux verts, ceux-ci sont séchés, puis cuits. La cuisson devrait s'effectuer de préférence à l'aide d'un four à rouleaux. Le carreau cuit est retiré du four à rouleaux et est prêt à être expédié après avoir été emballé.

20

L'invention sera décrite de manière plus détaillée en se référant aux exemples et exemples comparatifs suivants, au cours desquels des expériences ont été effectuées avec des carreaux verts dont les dimensions sont 10 x 10 x 0,5 cm et qui ont été fabriquées à partir d'un mélange broyé dans un broyeur à billes composé de 45 parties
25 en poids d'agalmatolite, 40 parties en poids d'argile, 10 parties en poids de calcaire et 5 parties en poids de chamotte. Dans tous les exemples, la cuisson a été effectuée dans un four à rouleaux de 25 mètres de long au travers duquel on faisait passer les carreaux à la vitesse de 1,0 m/min. La température dans la zone de cuisson était maintenue à 1 190° C.

Exemple

Soixante-dix parties en poids d'une fritte ayant la composition suivante (57,5 % en poids de SiO₂, 12,2 % en poids de Al₂O₃, 19,6 % en poids de CaO, 1,7 % en poids de R₂O et 8,5 % en poids de ZrO₂) ont été mélangés avec 15 parties en poids de feldspath, 2 parts en poids d'argile et 13 parts en poids de silicate de zirconium. Le mélange résultant a été broyé dans un broyeur à billes avec 33 parties en poids d'eau et 0,20 parties en poids d'agent de suspension. On a ainsi obtenu une barbotine d'émail.

Cette barbotine d'émail a été appliquée aux carreaux verts susmentionnés en quantité telle que l'épaisseur de l'émail après séchage soit de 0,6 mm. Après séchage, les carreaux émaillés ont été cuits.

On a ainsi obtenu des carreaux muraux d'intérieur de haute qualité, ayant une couche d'émail lisse, épaisse, brillante et exempte de bulles. La résistance à l'usure et à l'acide des carreaux a été mesurée suivant la norme DIN xxxyyy ; une note de 5 ou plus (bon) a été déterminée.

Revendication

1. Email pour carreaux consistant en 100 parties en poids des composants (a) à (i) suivants et de 0 à 15 parties en poids de pigment.

(a) 50 à 90 parties en poids d'une fritte de composition suivante :

SiO₂ 55 à 65 % en poids

Al₂O₃ 10 à 18 % en poids

CaO 18 à 25 % en poids

Oxydes de métal alcalin 0,5 à 4 % en poids

ZrO₂ 0 à 10 % en poids

B₂O₃ 0 à 2 % en poids

MgO, BaO, SrO et ZnO en une quantité de 0 à 10 % en poids au total

(b) Feldspath : 8 à 25 parties en poids

(c) Argile : 0,5 à 10 parties en poids

(d) Silicate de zirconium : 0 à 20 parties en poids

(e) Quartz : 0 à 10 parties en poids

(f) Alumine : 0 à 5 parties en poids

(g) Dioxyde de titane : 0 à 10 parties en poids

(h) Carbonate de baryum : 0 à 10 parties en poids

(i) Oxyde de zinc : 0 à 5 parties en poids

Annexe 5 (Lettre du demandeur)

Monsieur,

La notification et le document 2 qui est le plus pertinent ont été examinés avec attention. Nous avons décidé de procéder à d'autres expériences en vue de comparer l'email pour
5 carreaux exemplifié dans le document 2 avec celui obtenu suivant les exemples de notre demande. Les carreaux selon nos exemples 1 à 3 et le carreau obtenu selon l'exemple du document 2 ont été fabriqués en procédant exactement comme indiqué respectivement dans notre demande et dans le document 2. La résistance à l'usure et aux acides de ces
10 carreaux a été mesurée selon la norme DIN xxxyyy. La résistance à l'usure et aux acides a été notée de 1 à 10 conformément à cette norme. Une note égale ou supérieure à 5 est considérée comme bonne. Une note égale ou supérieure à 8 est excellente.

Exemple	Température de cuisson	Résistance à l'usure	Résistance aux acides	Présence de bulles
1	1 190°C	8	8	Non
2	1 190°C	9	7	Non
3	1 190°C	7	9	Non
Exemple du document 2	1 190°C	5	6	Non

Les excellents résultats présentés ci-dessus ne sont toutefois obtenus que si les
15 carreaux sont cuits à une température située entre 1 170°C et 1 220°C.

Nous espérons que ces résultats vous seront utiles quand sera établie une réponse à la notification.

20 Nous vous prions d'agréer, Monsieur, nos salutations distinguées.

M. T. Layer
BathFitz Inc.