

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **87401085.3**

(51) Int. Cl.⁴: **H 05 B 6/64**

(22) Date de dépôt: **14.05.87**

(30) Priorité: **21.05.86 FR 8607183**
06.04.87 FR 8704801

(71) Demandeur: **VERRERIE CRISTALLERIE D'ARQUES J.G. DURAND & Cie Société à Responsabilité Limitée, 41, Avenue du Général de Gaulle, F-62510 Arques (FR)**

(43) Date de publication de la demande: **02.12.87**
Bulletin 87/49

(72) Inventeur: **Durand, Philippe, Les Daneaux Chemin de la Garenne, F-62510 Arques (FR)**

(84) Etats contractants désignés: **AT BE CH DE ES GB GR IT LI LU NL SE**

(74) Mandataire: **Petrovitch, Suzanne et al, Office Blétry 2, boulevard de Strasbourg, F-75010 Paris (FR)**

(54) **Réceptacle culinaire pourvu d'un revêtement brunisseur pour four à micro-ondes et procédé de réalisation du revêtement.**

(57) Le revêtement brunisseur, qui est externe, comprend essentiellement une couche chauffante, en émail sans plomb dans lequel sont incorporés des éléments électro-conducteurs sous forme d'une poudre métallique, cette poudre étant intimement mélangée à l'émail, généralement en une proportion de 15 à 40% en poids; une couche de protection en émail sans plomb recouvre avantageusement la couche chauffante. Les couches sont disposées sur la surface externe du réceptacle par sérigraphie ou par décalcomanie ou par un procédé par report et elles sont soumises à une cuisson à une température comprise entre 620 et 800°C. La poudre métallique est composée d'au moins une substance choisie parmi des métaux électro-conducteurs comme le zinc et les éléments de transition, les oxydes de ces métaux, et les mélanges de ces substances.

EP 0 247 922 A1

Les récipients brunisseurs pour four à micro-ondes actuellement disponibles sur le marché comportent comme revêtement brunisseur une pellicule conductrice d'oxyde d'étain. Ils ont une durée de vie assez limitée. En fonction de
5 l'utilisation, le temps de chauffage est de plus en plus long. Cette détérioration des caractéristiques de chauffage est en rapport avec la faible résistance aux détergents de la pellicule d'étain électro-conductrice. Cette pellicule d'oxyde d'étain est normalement appliquée par un processus comprenant
10 le chauffage du support avec une solution d'un composé d'étain thermiquement décomposable. De plus, cette pellicule d'oxyde d'étain n'est pas résistante à la flamme, ce qui limite l'usage de ce plat exclusivement au four à micro-ondes.

La présente invention a pour objets un récipient culinaire
15 (plat, casserole etc.) pourvu d'un revêtement brunisseur pour four à micro-ondes, ainsi qu'un procédé de réalisation du revêtement, éliminant les inconvénients précédemment indiqués. De façon connue, le revêtement brunisseur, qui permet de faire dorer les aliments dans un four à micro-ondes, est appliqué sur
20 la surface extérieure du récipient.

Les éléments métalliques électro-conducteurs ne sont plus apportés par un composé thermiquement décomposable, ils sont incorporés dans un émail pouvant être appliqué de différentes
25 façons sur un substrat non chauffé (ce qui élargit la possibilité de choix quant à la nature de l'élément électro-conducteur et facilite énormément la mise en oeuvre du procédé).

Pour améliorer la résistance chimique et notamment la résistance aux détergents, une couche d'émail protectrice peut être appliquée par superposition sur la couche d'émail électro-conductrice.

5 Le présent récipient culinaire est donc caractérisé en ce que son revêtement brunisseur, qui est externe, comprend essentiellement une couche chauffante, en émail sans plomb dans lequel sont incorporés des éléments électro-conducteurs sous forme d'une poudre métallique composée d'au moins une substance
10 choisie parmi les métaux électro-conducteurs et leurs mélanges, les oxydes de ces métaux et leurs mélanges, et les mélanges de ces métaux et de leurs oxydes, ladite poudre étant intimement mélangée à l'émail. Comme métaux on peut citer le zinc, l'aluminium, le cuivre, le nickel, le chrome, les éléments de
15 transition, notamment l'iridium, le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'or, les mélanges de ces métaux. Les oxydes utilisables sont, notamment, ceux des métaux précités et leurs mélanges et l'on peut également avoir recours à des mélanges de métaux et d'oxydes. Le zinc, les métaux de
20 transition, les oxydes correspondants et les mélanges de ces substances sont préférés; ils fournissent des revêtements particulièrement solides et durables, résistant bien aux détergents et aux acides.

La proportion de poudre métallique dans ladite couche
25 chauffante est généralement de 15 à 40% en poids.

Ladite couche chauffante est avantageusement recouverte d'une couche de protection en émail sans plomb. L'épaisseur des couches est d'environ 12 à 30 microns pour la première et 10 à 20 microns pour la seconde.

30 L'émail sans plomb de la couche chauffante ou de la couche de protection peut être à base de résines acryliques incluant diverses substances minérales telles que des oxydes, des anhydrides, des sels.

Le procédé suivant l'invention de réalisation d'un
35 revêtement brunisseur sur un récipient culinaire pour four à micro-ondes est caractérisé en ce que l'on dépose sur la surface externe du récipient une couche d'un émail sans plomb renfermant en mélange intime une poudre métallique composée

d'au moins une substance choisie parmi les métaux électro-conducteurs et leurs mélanges, les oxydes de ces métaux et leurs mélanges, et les mélanges de ces métaux et de leurs oxydes, la couche ainsi formée étant soumise à une cuisson à une température comprise entre 620 et 800°C pour fournir une couche chauffante, dans laquelle la proportion de poudre métallique est généralement de 15 à 40% en poids. Des substances plus particulièrement utilisables ont été mentionnées ci-dessus. Sur la couche obtenue avant l'opération de cuisson, on dépose avantageusement une couche de protection en émail sans plomb, après quoi on soumet à ladite cuisson l'ensemble des deux couches, dont les épaisseurs sont celles susindiquées.

L'émail sans plomb utilisé pour les deux couches peut être tel que défini ci-dessus. Cet émail est dit sans plomb, du fait que sa teneur en plomb (métal toxique) est très inférieure à la teneur maximale admise par les normes existant dans les divers pays pour les ustensiles ménagers ou culinaires, l'analyse étant faite sur de l'acide acétique à 4% en poids, dans lequel le récipient a trempé pendant 24 heures à la température ambiante.

Le dépôt de chacune des deux couches peut être effectué par sérigraphie, à chaud, auquel cas on utilise un émail sans plomb à médium thermofusible fondant à environ 40-60°C, émail que l'on applique au travers d'une toile sérigraphique conductrice chauffée à une température d'environ 60-80°C.

Le dépôt de chacune des deux couches peut aussi être effectué par décalcomanie, à la température ambiante, auquel cas on utilise un émail sans plomb à médium huileux.

Le dépôt peut aussi être obtenu par un procédé par report : la couche d'émail est déposée, à chaud ou à froid suivant la nature de l'émail, au moyen d'un cliché ou d'un écran, sur une plaque ou une membrane, puis elle est reprise avec un tampon à base de silicone pour être transférée sur la surface externe du récipient à revêtir.

Les exemples suivants illustrent le procédé. On emploie des émaux à bas coefficient de dilatation (38 et 58 . 10⁻⁷).

EXEMPLE 1.- Procédé par sérigraphie

L'émail sans plomb, initialement à l'état solide, utilisé pour la couche chauffante comprend, à raison de 25 à 30% en poids, un médium thermofusible ou thermoplastique qui est un mélange de résines acryliques et d'un plastifiant de ces résines et, à raison de 15 à 40% en poids, une poudre métallique électro-conductrice, par exemple de la poudre de zinc ou d'oxydes de zinc, ou d'au moins un métal de transition ou oxyde d'un tel métal, ou d'un mélange de ces substances, le restant étant constitué par des substances minérales diverses (comprenant les constituants suivants : SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , Li_2O , ZrO_2 , BaO , F_2 , SnO_2 , TiO_2).

Le médium thermofusible fond à une température de 40 à 60°C. On procède donc au dépôt par sérigraphie de la couche chauffante, en chauffant la toile sérigraphique conductrice, sur laquelle l'émail est répandu, à une température de 60 à 80°C, par chauffage direct (par effet Joule) ou indirect (par exemple au moyen de rayons infra-rouges). Il suffit d'un temps d'application de la chaleur de 30 secondes pour former le revêtement sur la surface extérieure du récipient, placé sous la toile sérigraphique.

La couche de protection est réalisée de la même manière, avec un émail sans plomb de même composition, sauf qu'il ne contient pas de poudre métallique électro-conductrice; il est donc plus riche en substances minérales diverses.

La cuisson du revêtement comprenant les deux couches est faite dans un four de recuisson (du type arche de recuisson), à une température comprise entre 620 et 800°C. La durée totale du cycle de cuisson est de 50 à 60 minutes.

La première couche a une épaisseur d'environ 15 à 25 microns et la seconde a une épaisseur d'environ 10 à 15 microns, l'épaisseur optimale de l'ensemble des deux couches étant de 25 à 30 microns.

EXEMPLE 2.- Procédé par décalcomanie

Les émaux sans plomb utilisés pour chacune des deux couches sont initialement huileux. Leur médium huileux, qui représente 15 à 20% de leur poids, est un mélange de résines acryliques et d'huiles terpéniques. Leurs autres constituants sont

qualitativement identiques à ceux des deux émaux décrits dans l'exemple 1. La proportion de poudre électro-conductrice dans l'émail employé pour la couche chauffante est, comme dans l'exemple 1, de 15 à 40% en poids.

5 On dépose la couche chauffante, puis la couche de protection, par décalcomanie, à la température ambiante. L'épaisseur des couches est d'environ 20 microns pour la première et d'environ 10 microns pour la seconde, l'épaisseur optimale de l'ensemble des deux couches étant de 25 à 30
10 microns.

La cuisson de l'ensemble des deux couches se fait comme dans l'exemple 1.

Avantages du revêtement brunisseur chauffant final

Les caractéristiques de ce revêtement sont les suivantes :

15 1°/ Homogénéité de la température après un certain temps d'exposition au rayonnement (micro-ondes).

Par exemple, un plat vide, d'épaisseur 6 millimètres, revêtu par le procédé suivant l'exemple 1 ou 2, atteint une température de 300°C après 5 minutes d'exposition dans un four
20 à micro-ondes, au lieu de 80 à 100°C sans le revêtement.

Le métal électro-conducteur contenu dans le revêtement permet d'avoir une élévation de température du plat suffisante pour obtenir le brunissement des aliments, que l'on placera dans le plat. On constate, d'autre part, qu'il ne se produit
25 pas d'arc électrique, qu'il n'y a donc pas de points chauds excessifs, qui pourraient détruire le revêtement; on suppose que cette stabilisation de la montée en température est due à la présence dans le revêtement d'oxydes métalliques, qu'ils soient introduits au départ dans la couche chauffante ou qu'ils
30 soient formés à partir du métal ou des métaux initialement mis en oeuvre, lors de l'opération finale de cuisson du revêtement.

2°/ Très bonne résistance à la flamme : aucune altération par passage à la flamme pendant 24 heures sur un brûleur de cuisinière à gaz. L'absence de plomb dans l'émail évite le
35 noircissement à la flamme.

3°/ Très bonne résistance chimique; bonne tenue aux détergents dans un lave-vaisselle, après plus de 300 lavages. Bonne résistance aux acides.

La durée de vie du revêtement est pratiquement illimitée. Les émaux, qui sont la base de sa composition, assurent la résistance au feu et aux produits chimiques et le fait que le revêtement comprend deux couches renforce cette résistance.

- 5 Des modifications de détail, du domaine des équivalents techniques peuvent être apportées au récipient culinaire et au procédé décrits ci-dessus, sans que l'on sorte pour autant du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1.- Récipient culinaire pourvu d'un revêtement brunisseur pour four à micro-ondes, caractérisé en ce que son revêtement brunisseur, qui est externe, comprend essentiellement une couche chauffante, en émail sans plomb dans lequel sont
5 incorporés des éléments électro-conducteurs sous forme d'une poudre métallique composée d'au moins une substance choisie parmi les métaux électro-conducteurs et leurs mélanges, les oxydes de ces métaux et leurs mélanges, et les mélanges de ces métaux et de leurs oxydes, ladite poudre étant intimement
10 mélangée à l'émail.

2.- Récipient culinaire suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite poudre métallique est composée d'au moins une substance choisie parmi le zinc, l'aluminium, le cuivre, le nickel, le chrome, les éléments de transition, les
15 oxydes de ces métaux, les mélanges de ces métaux entre eux, les mélanges de ces oxydes entre eux, et les mélanges de ces métaux et de leurs oxydes.

3.- Récipient culinaire suivant la revendication 2, caractérisé en ce que lesdits éléments de transition sont choisis parmi l'iridium, le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'or et leurs mélanges.
20

4.- Récipient culinaire suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite poudre métallique est composée d'au moins une substance choisie parmi le zinc, les oxydes de
25 zinc et les mélanges de ces substances.

5.- Récipient culinaire suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite poudre métallique est composée d'au moins une substance choisie parmi l'iridium, le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'or, les
5 mélanges de ces métaux, leurs oxydes, les mélanges de leurs oxydes et les mélanges de ces métaux et de leurs oxydes.

6.- Récipient culinaire suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la proportion de poudre métallique dans la couche chauffante est de 15 à 40% en
10 poids.

7.- Récipient culinaire suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche chauffante est d'environ 12 à 30 microns.

8.- Récipient culinaire suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la couche chauffante est recouverte d'une couche de protection en émail sans plomb.
15

9.- Récipient culinaire suivant la revendication 8, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de protection est d'environ 10 à 20 microns.
20

10.- Récipient culinaire suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit émail sans plomb est à base de résines acryliques incluant diverses substances minérales.

11.- Récipient culinaire suivant la revendication 10, caractérisé en ce que les substances minérales sont des oxydes, des anhydrides, des sels.
25

12.- Procédé de réalisation d'un revêtement brunisseur sur un récipient culinaire pour four à micro-ondes, caractérisé en ce que l'on dépose sur la surface externe du récipient une
30 couche d'un émail sans plomb renfermant en mélange intime une poudre métallique composée d'au moins une substance choisie parmi les métaux électro-conducteurs et leurs mélanges, les oxydes de ces métaux et leurs mélanges, et les mélanges de ces
35 métaux et de leurs oxydes, la couche ainsi formée étant soumise à une cuisson à une température comprise entre 620 et 800°C pour fournir une couche chauffante.

13.- Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que ladite poudre métallique est composée d'au moins une substance choisie parmi le zinc, l'aluminium, le cuivre, le nickel, le chrome, les éléments de transition, les oxydes de ces métaux, les mélanges de ces métaux entre eux, les mélanges de ces oxydes entre eux, et les mélanges de ces métaux et de leurs oxydes.

14.- Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que lesdits éléments de transition sont choisis parmi l'iridium, le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'or et leurs mélanges.

15.- Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que ladite poudre métallique est composée d'au moins une substance choisie parmi le zinc, les oxydes de zinc et les mélanges de ces substances.

16.- Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que ladite poudre métallique est composée d'au moins une substance choisie parmi l'iridium, le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'argent, l'or, les mélanges de ces métaux, leurs oxydes, les mélanges de leurs oxydes et les mélanges de ces métaux et de leurs oxydes.

17.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que la couche chauffante obtenue contient 15 à 40% en poids de poudre métallique.

18.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que l'on dépose sur la surface externe du récipient une couche chauffante d'une épaisseur d'environ 12 à 30 microns.

19.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que l'on dépose, sur la couche obtenue avant l'opération de cuisson, une couche de protection en émail sans plomb, après quoi on soumet à ladite cuisson l'ensemble des deux couches.

20.- Procédé suivant la revendication 19, caractérisé en ce que l'on dépose une couche de protection d'une épaisseur d'environ 10 à 20 microns.

21.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 20, caractérisé en ce que l'on emploie un émail sans plomb à

base de résines acryliques incluant diverses substances minérales.

5 22.- Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que l'on emploie un émail sans plomb à base de résines acryliques incluant, comme substances minérales, des oxydes, des anhydrides, des sels..

10 23.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le dépôt des couches est effectué par sérigraphie, à chaud, l'émail sans plomb utilisé étant un émail à médium thermofusible fondant à environ 40-60°C, émail qui est appliqué au travers d'une toile sérigraphique conductrice chauffée à une température d'environ 60-80°C.

15 24.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le dépôt des couches est effectué par décalcomanie, à la température ambiante, l'émail sans plomb utilisé étant un émail à médium huileux.

25.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le dépôt des couches est effectué par un procédé par report.

20 26.- Récipient culinaire pourvu d'un revêtement brunisseur pour four à micro-ondes, caractérisé en ce que son revêtement brunisseur, qui est externe, est constitué par une couche chauffante en émail sans plomb, contenant 15 à 40% en poids d'une poudre métallique électro-conductrice, composée d'au
25 moins une substance choisie parmi le zinc, les éléments de transition, les oxydes de ces métaux, et les mélanges de ces substances, et par une couche de protection en émail sans plomb recouvrant la couche chauffante, l'émail sans plomb des deux couches étant à base de résines acryliques incluant des
30 substances minérales, oxydes, anhydrides, sels, et l'épaisseur des deux couches étant d'environ 15 à 25 mincons pour la couche chauffante et d'environ 10 à 15 microns pour la couche de protection, l'épaisseur totale optimale des deux couches formant le revêtement étant d'environ 25 à 30 microns.

0247922



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 87 40 1085

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 302 632 (FICHTNER) * Colonne 2, lignes 32-38; colonne 2, ligne 69 - colonne 3, ligne 3 *	1, 2, 26	H 05 B 6/64
A	FR-A-2 403 710 (KRANTZ) * Page 2, lignes 17-23 *	1	
A	FR-A-2 390 883 (SPECIAL METALS CORP.) * Page 3, line 20 - page 4, line 25 *	1, 2, 11 -13	
A	US-A-4 495 392 (DERBY) * Colonne 3, lignes 9-36; figures 3, 4 *	1, 2, 12 , 13, 23	
A	FR-A-2 224 557 (OBERSCHWÄBISCHE METALLWARENFABRIK) * Page 3, lignes 3-23; page 9, lignes 13-23 *	1, 2, 6, 11-13, 17, 19, 26	H 05 B 6/00 A 47 J 36/00
A	FR-A-2 432 056 (GEBRUEDER BAUMANN et al.) * Page 2, lignes 20-40 *	1, 12, 19, 24, 26	
---		-/-	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-08-1987	Examineur RAUSCH R.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

0247922



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 87 40 1085

Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	FR-A-2 382 878 (NIPPON ELECTRIC GLASS et al.)		

A	FR-A-2 334 328 (BOSCH-SIEMENS)		

A	DE-A-1 454 210 (OBERSCHWÄBISCHE METALLWARENFABRIK GmbH)		

A	US-A-4 398 077 (FREEDMAN et al.)		

A	DE-A-3 424 635 (WÜRTTEMBERGISCHE METALLWARENFABRIK AG)		

Le present rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-08-1987	Examineur RAUSCH R.G.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			