

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
10 février 2011 (10.02.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2011/015751 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
C04B 28/18 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)  
C04B 38/06 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)  
F17C 11/00 (2006.01) C04B 40/02 (2006.01)  
B01J 20/10 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2010/051506
- (22) Date de dépôt international :  
19 juillet 2010 (19.07.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0955510 5 août 2009 (05.08.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75 Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DELGALLO, Pascal [FR/FR]; 5, rue de la Chapelle St Laurent, F-91410 Dourdan (FR). BERTAIL, Caroline [FR/FR]; 14 rue de la Rigole, F-91190 Villiers-le-Bâcle (FR). CANTONNET, Jérôme [FR/FR]; 31 avenue du Maréchal Bugeaud, F-19100 Brive (FR).
- (74) Mandataire : CONAN, Philippe; L'air Liquide S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : POROUS CERAMIC MATERIAL HAVING A MACROPOROSITY CONTROLLED BY LAYERING PORE-FORMING AGENTS

(54) Titre : MATIÈRE POREUSE CÉRAMIQUE PRÉSENTANT UNE MACROPOROSITÉ CONTRÔLÉE PAR EMPILEMENT DE POROGÈNES

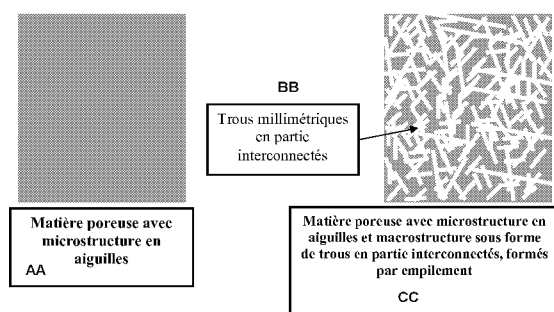
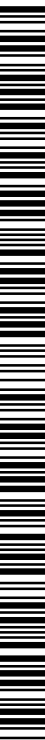


Figure 1

- AA Porous material having a needle microstructure  
BB Partially interconnected millimetric holes  
CC Porous material having a needle microstructure and a macrostructure in the form of partially interconnected holes, formed by layering

(57) Abstract : The invention relates to a porous ceramic material, including: a microstructure including a material with a crystalline xonotlite and/or tobermorite structure, said material being crystallized in the form of needles connected to each other so as to provide therebetween a pore diameter D95 that is greater than or equal to 0.4  $\mu\text{m}$  and less than 5  $\mu\text{m}$ , and a mean pore diameter D50 that is greater than or equal to 0.4  $\mu\text{m}$  and less than 1.5  $\mu\text{m}$ , preferably 0.4 to 1  $\mu\text{m}$ ; and a macrostructure consisting of a continuous and/or discontinuous layering of macropores.

(57) Abrégé : Matière poreuse céramique comprenant : une micro structure comprenant un matériau de structure cristalline xonotlite et/ou tobermorite cristallisé sous la forme d'aiguilles liées les unes aux autres de façon à ménager entre elles un diamètre de pore D95 supérieur ou égal à 0,4  $\mu\text{m}$  et inférieur à 5  $\mu\text{m}$  et un diamètre moyen de pore D50 supérieur ou égal à 0,4  $\mu\text{m}$  et inférieur à 1,5  $\mu\text{m}$ ; préférentiellement de 0,4 à 1  $\mu\text{m}$ ; et une macro structure constituée par un empilement continu ou/et discontinu de macro pores.



WO 2011/015751 A1



**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**« Matière poreuse céramique présentant une macroporosité contrôlée  
par empilement de porogènes »**

La présente invention a pour objet une nouvelle matière poreuse céramique, le procédé  
5 de fabrication de cette nouvelle matière, les récipients la contenant, ainsi que l'utilisation des  
récipients pour stocker des fluides tels que des gaz et/ou des liquides.

Il est connu d'utiliser des récipients sous pression contenant des gaz, tels que  
l'acétylène, dissous dans un solvant, tel que l'acétone ou le DMF, dans différentes  
applications, et notamment pour réaliser des opérations de soudage, brasage et chauffage en  
10 combinaison avec une bouteille d'oxygène ;

Ces récipients sont habituellement garnis de matériaux de remplissage solides,  
destinés à stabiliser les gaz qu'ils contiennent, lesquels sont thermodynamiquement instables  
sous l'effet de variations de pression ou/et de température et donc susceptibles de se  
décomposer lors de leur stockage, leur transport et/ou leur distribution.

15 Ces matériaux doivent avoir une porosité suffisante pour faciliter l'adsorption et la  
libération des gaz contenus dans le récipient. Ils doivent également être incombustibles,  
inertes vis-à-vis de ces gaz et présenter une bonne résistance mécanique. Ces matériaux sont  
classiquement constitués de masses céramiques silicocalcaires poreuses, obtenues par  
exemple à partir d'un mélange homogène dans l'eau de chaux vive ou de lait de chaux et de  
20 silice (notamment sous forme de farine de quartz), comme décrit dans les documents  
WO-A-93/16011, WO-A-98/29682, EP-A-262031, pour former une pâte qui est ensuite  
soumise à une synthèse hydrothermale. Précisément, la pâte est introduite dans le récipient à  
garnir, sous vide partiel, lequel est ensuite soumis à un autoclavage en pression et en  
température, puis à une cuisson dans un four pour éliminer complètement l'eau et former une  
25 masse solide monolithique de composition  $Ca_xSi_yO_z.w.H_2O$  présentant des structures  
cristallines de type tobermorite et xonotlite, avec une présence éventuelle résiduelle de quartz.  
Divers additifs peuvent être ajoutés à ces mélanges de l'art antérieur pour améliorer la  
dispersion de la chaux et de la silice et éviter ainsi la formation d'inhomogénéités structurales  
et les phénomènes de retrait observés lors du durcissement de la masse poreuse. Les  
30 matériaux de remplissage obtenus doivent en effet présenter une porosité homogène sans

espaces vides dans lesquels des poches de gaz pourraient s'accumuler et entraîner des risques d'explosion.

Le document EP-A-264550 indique en outre qu'une masse poreuse contenant au moins 50%, voire au moins 65%, voire même au moins 75% en poids de phase cristalline (par rapport au poids de silicate de calcium) permet de satisfaire à la double exigence de résistance à la compression et au retrait aux températures de synthèse hydrothermale et de cuisson.

Si les masses poreuses connues sont globalement satisfaisantes sur le plan de leur résistance mécanique, il n'en demeure pas moins que les durées de remplissage, de restitution, de vidange et de filtration restent longues.

En effet, selon les conditions opératoires (température d'utilisation, débit de travail, quantité de gaz contenu dans la bouteille...), elles ne permettent pas toujours de soutirer le gaz qu'elles renferment en continu, à un débit élevé, pendant toute la durée nécessaire à certaines applications, notamment de soudage, avec un taux de restitution de gaz maximal, correspondant au rapport de la quantité de gaz utilisable à la quantité de gaz initialement stockée. Or, il serait souhaitable de pouvoir satisfaire à un débit de 200 l/h en continu pendant 15 mn et à un débit de pointe de 400 l/h pendant 4 mn, pour un taux de contenance en gaz supérieur ou égal à 50% au démarrage de l'essai (défini comme le rapport de la quantité de gaz présente à cet instant à la quantité de gaz initialement chargée dans le récipient), le récipient ayant un rapport diamètre/longueur compris entre 0,2 et 0,7, de préférence entre 0,35 et 0,5, pour une capacité en eau minimale de un litre et de préférence comprise entre 3 et 10 litres.

Cette insuffisance est notamment liée à la perte de charge importante engendrée par la microstructure. Cette microstructure est constituée par une microporosité formée par l'empilement d'aiguilles de silico-calcaire (distribution poreuse du matériau dans ce cas), formées principalement de xonotlite et/ou de tobermorite et /ou d'autres types de phases du type CSH (foshagite, Riversideite...). Il est entendu par CHS le ratio chaux/eau/silice. L'espace vacant entre les aiguilles forme ainsi une porosité ouverte qui peut varier de 60 à 95%. Une telle microstructure est décrite notamment dans les documents EP 1 887 275 et EP 1 886 982. La perte de charge importante est due à la très petite taille des pores (entre

0,1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ ) et à leur distribution volumique très étroite (de type quasiment monomodal). Il est entendu par taille des pores l'empilement moyen engendré par les aiguilles principalement de xonotlite.

5 Partant de là, un problème qui se pose est de fournir une matière poreuse céramique dans laquelle les pertes de charge sont limitées de manière à augmenter la diffusion des gaz et/ou liquides au sein de la matière poreuse. Ceci permettrait par exemple de restituer plus rapidement le contenu liquide ou gazeux du volume tout en maintenant un coefficient de sécurité satisfaisant.

Une solution de l'invention est une matière poreuse céramique comprenant :

- 10 - une microstructure comprenant un matériau de structure cristalline xonotlite et/ou tobermorite cristallisé sous la forme d'aiguilles liées les unes aux autres de façon à ménager entre elles un diamètre de pore D95 supérieur ou égal à 0,4  $\mu\text{m}$  et inférieur à 5  $\mu\text{m}$  et un diamètre moyen de pore D50 supérieur ou égal à 0,4  $\mu\text{m}$  et inférieur à 1,5  $\mu\text{m}$ ; préférentiellement de 0,4 à 1  $\mu\text{m}$ ; et
- 15 et
- une macrostructure constituée par un empilement continu ou/et discontinu de macro pores.

On entend par macro pores de pores de diamètre compris entre 10 et 2 000  $\mu\text{m}$ . Ces macro pores peuvent être de forme sphérique, ovale, bâtonnets, ...

Par microstructure, on entend la structure microscopique de la matière.

20 Par macrostructure, on entend l'architecture de la matière. Ici cette architecture en forme de macro-pores interconnectés ou non permet la formation de chemins préférentiels continus ou discontinus pour la diffusion des fluides au sein de la microstructure.

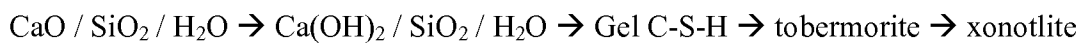
La figure 1 illustre à gauche la microstructure en aiguilles seule actuelle d'une masse poreuse céramique pour le stockage de gaz et/ou de liquide et à droite la combinaison  
25 microstructure – macrostructure (il s'agit ici d'empilements de pores de forme « bâtonnets »).

Par diamètre de pore D95, on entend un diamètre auquel 95% en volume des pores ont un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

Par diamètre moyen de pore D50, on entend un diamètre auquel 50% en volume des pores ont un diamètre inférieur à 1,5  $\mu\text{m}$ .

La xonotlite est un silicate de calcium de formule  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ , qui présente des unités répétitives constituées de trois tétraèdres. Par ailleurs, la tobermorite est également un silicate de calcium, de formule  $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH})_{18}.5\text{H}_2\text{O}$ , cristallisé sous forme orthorhombique.

Le mécanisme de formation de la xonotlite le plus généralement accepté à partir des précurseurs CaO et SiO<sub>2</sub> dans le rapport molaire CaO/SiO<sub>2</sub> de 1 environ avec l'eau utilisée comme solvant est le suivant :



10 L'ensemble des phases intermédiaires représente de préférence de 0 à 10% et plus préférentiellement de 0 à 5% du poids de la phase cristalline présente dans la matière poreuse.

Le carbonate de calcium et la silice représentent chacun de préférence moins de 3% du poids total de ces phases cristallines finales.

15 Le recours à une matière poreuse sous la forme d'un empilement d'aiguilles enchevêtrées les unes aux autres permet à la structure de présenter les qualités requises pour stabiliser le solvant dans lequel est dissout le gaz et/ou le liquide et limiter sa décomposition en le confinant dans une infinité d'espaces microscopiques, assurant ainsi la sécurité des récipients et leur conformité réglementaire aux tests normatifs, tels que la norme ISO 3807-1.

20 De préférence les macro-pores interconnectés ou non ont un diamètre moyen supérieur à 10 µm.

La macro porosité de la masse poreuse céramique sera la conséquence de l'empilement des porogènes, et la continuité ou non du réseau sera la conséquence de l'interconnection des dits porogènes, cette interconnection étant fonction de la teneur volumique et de la forme des dits porogènes. L'avantage de cette technique est de pouvoir 25 faire varier la macrostructure de la masse poreuse en fonction du porogène (ou du mélange de porogènes) utilisé lors de la fabrication à savoir son taux dans la pâte de départ (formulation) et sa/ses forme(s) géométriques.

30 La forme et les dimensions des pores sont directement liés aux agents porogènes initiaux. Il est entendu par agent porogène initial un composé carboné naturel (amidon, fécule de pomme de terre, ...) ou non (PMMA, polystyrène, ...). L'empilement continu et/ou

discontinu est fonction du taux initial d'agent(s) porogène(s) dans la formulation de départ. Il est couramment entendu que si la teneur est inférieure à 35% volumique par rapport aux volumes des matières solides l'interconnection sera majoritairement discontinue. Au-delà de cette valeur la macro structure sera considérée comme continue.

5 Selon le cas, la matière poreuse peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- la macrostructure est constituée par des macro-pores de diamètre compris entre 10 µm et 10 mm, de préférence entre 10 µm et 2 mm ;
- les macro-pores ont une forme géométrique choisie parmi les sphères, les plaquettes, les cylindres, les cubes ou une combinaison de ces formes ;
- 10 - lesdites aiguilles ont une longueur allant de 2 à 10 µm, de préférence de 2 à 5 µm, une largeur allant de 0,010 à 0,25 µm et une épaisseur inférieure à 0,25 µm
- ladite matière renferme au moins 70% en poids de phase cristalline, préférentiellement au moins 90%.

15 D'autre part la matière poreuse peut également comprendre des fibres choisies parmi les fibres synthétiques à base de carbone, telles que décrites notamment dans le document US-A-3,454,362, les fibres de verre alcalino-résistantes, telles que décrites notamment dans le document EP-A-262031, et leurs mélanges, sans que cette liste ne soit limitative. Ces fibres sont utiles notamment en tant que matériaux de renfort, pour améliorer  
20 la résistance aux chocs de la matière poreuse, et permettent également d'éviter les problèmes de fissuration au séchage de la structure. Ces fibres peuvent être utilisées telles quelles ou après traitement de leur surface.

La matière poreuse céramique peut en outre dans son procédé d'élaboration (formulation de la pâte) inclure des agents dispersants ou liants, tels que les dérivés de  
25 cellulose, en particulier la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'éthylhydroxyéthylcellulose, des polyéthers, tels que le polyéthylène glycol, des argiles synthétiques de type smectite, de la silice amorphe de surface spécifique avantageusement comprise entre 150 et 300 m<sup>2</sup>/g, et leur mélanges, sans que cette liste ne soit limitative.

La matière poreuse céramique peut en outre également contenir des composés silico-calcaires initiaux, tel que la wolastonite (CaSiO<sub>3</sub>) par exemple, servant d'agent(s) nucléant(s)  
30

(opération d'ensemencement) permettant une germination plus rapide des cristaux de tobermorite et/ou de xonotlite. La teneur en agent de nucléation varie de 0,1 à 5% massique par rapport à l'ensemble des précurseurs solides.

La matière poreuse céramique peut en outre contenir dans son procédé d'élaboration (formulation de la pâte) de l'acide phosphorique (<1% du volume total de la pâte contenant la chaux, la silice et l'eau).

De préférence, la matière poreuse contient des fibres, en particulier des fibres de carbone et/ou de verre et/ou de cellulose. La quantité des fibres est avantageusement inférieure à 55% en poids, par rapport à l'ensemble des précurseurs solides mis en œuvre dans le procédé de fabrication de la matière poreuse. Elle est de préférence comprise entre 3 et 20% en poids.

La matière poreuse selon l'invention a de préférence une résistance à la compression supérieure ou égale à  $15 \text{ kg/cm}^2$ , soit 1,5 MPa, plus préférentiellement supérieure à  $25 \text{ kg/m}^2$ , soit 2,5 MPa. La résistance mécanique à la compression peut-être mesurée par prélèvement d'un cube de  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  dans la matière poreuse et application sur la face supérieure de celui-ci d'une force en pression tandis qu'elle est maintenue contre une plaque métallique horizontale. Cette force correspond à la pression à partir de laquelle la matière commence à se fissurer.

Dans ce contexte, et pour atteindre la matière poreuse céramique spécifique décrite auparavant, la présente invention a pour objet un procédé de fabrication de la matière poreuse selon l'invention, comprenant les étapes suivantes :

- a) une étape de préparation d'un mélange pâteux à base d'oxyde de calcium, de silice et d'eau en excès. Ce mélange peut également contenir des fibres de verre, des composés organiques, des agents nucléants et de l'acide phosphorique,
- b) une étape d'introduction, dans le mélange préparé à l'étape a), d'un mélange d'au moins un agent porogène pouvant se décomposer thermiquement à des températures comprises entre 150 et 600°C,
- c) une étape de synthèse hydrothermale de la matière poreuse autour de l'empilement des agents porogènes de l'étape b), à partir du mélange issu de l'étape a) et comprenant les porogènes de l'étape b),

d) une étape de séchage de la matière poreuse issue de l'étape c), et

e) une étape d'extraction des porogènes par combustion à une température inférieure à 600°C.

La figure 2 illustre les différentes étapes du procédé de fabrication selon l'invention.

Il est bien entendu que ce procédé peut comprendre d'autres étapes que celles mentionnées ci-dessus, qui peuvent être des étapes préliminaires, intermédiaires ou supplémentaires à celles-ci.

Selon le cas, le procédé de fabrication selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- les étapes d) et e) sont couplées ;
- 10 - les porogènes sont polymériques ;
- les porogènes sont à base de PVC, de polyméthacrylate de méthyle, de polystyrène, de polyuréthane, de polyéthylène, de fibres végétales (amidon, fécule de pommes de terre, noix de coco, ...), de carbone ou d'un mélange de ces éléments. En effet, la nature des porogènes doit être à base polymère, carbone ou naturel.

15 Les porogènes peuvent être de différentes formes : billes, fibres, nodules, plaquettes.

La taille du porogène sera choisie en fonction de la macroporosité que l'on souhaite obtenir. En général, elle se situera entre 10 µm et 2 mm.

La deuxième étape (étape b)) consiste à introduire un mélange d'agent(s) porogène(s) carboné(s) préférentiellement polymérique et/ou naturel dans le mélange de départ comportant les précurseurs silico-calcaires (chaux et silice). On entend par agent porogène un ensemble de petits éléments de forme (sphérique, fibre ou autre) et de taille contrôlées. C'est l'empilement d'une multitude de ces éléments qui forme une macro structure qui sera utilisée comme négatif pour obtenir une macroporosité.

25 Une fois le mélange de porogènes incorporé, on procède à la troisième étape (étape c)) qui consiste à soumettre le mélange chaux-silice de l'étape a) dans lequel on a introduit les porogènes à une synthèse hydrothermale à une température comprise entre 170°C et 300°C environ, préférentiellement entre 180 et 220°C, pendant une durée allant, selon le volume du récipient à garnir, de 10h à 70h, par exemple voisine de 40h pour un récipient de volume en eau égal à 6 litres.

La quatrième étape du procédé (étape d)) ou étape de séchage a pour fonction non seulement d'évacuer l'eau résiduelle, mais aussi de conférer à la masse traitée une structure majoritairement cristalline. Cette opération est réalisée dans un four traditionnel électrique ou gaz (le même ou non que celui utilisé pour l'opération de synthèse hydrothermale), à la  
5 pression atmosphérique.

La cinquième étape du procédé (étape e)) consiste à extraire les porogènes par combustion. L'extraction conduit à la formation de pores facilitant la diffusion des fluides liquide ou gazeux au sein de la microstructure. Pour cela, on applique une température sur la matière poreuse qui permet de brûler les éléments porogènes carbonés. Cette température doit  
10 rester inférieure à 600°C pour ne pas détruire la microstructure initiale. Cette étape peut être couplée avec l'étape de séchage. Une fois le mélange de porogènes évacué, on obtient au sein de la matière poreuse céramique un empilement continu et/ou discontinu correspondant à la forme des agents porogènes initiaux. On a alors une macro porosité couplée selon l'invention à une microporosité, formée d'une double porosité (micro et macro-pores).

La figure 3 comprend à gauche une vue d'ensemble de la matière poreuse selon l'invention et à droite une vue zoomée de cette même matière poreuse. On peut voir sur cette figure la macrostructure formée par des macro-pores interconnectés. Ces macro-pores sont de  
15 taille comprise entre 0,1 et 0,2 mm.

La figure 4 représente 4 photographies montrant de manière plus précise les macro-pores interconnectés. Les photographies ont été prises par microscopie électronique sur un  
20 FESEM Zeiss ultra 55.

La figure 4 comprend à gauche deux photographies (une vue globale et une vue zoomée) montrant la matière poreuse selon l'état de la technique, c'est-à-dire sans macro-pores interconnectés, et à droite deux photographies (une vue globale et une vue zoomée)  
25 montrant la matière poreuse selon l'invention, c'est-à-dire avec des macro pores interconnectés.

Dans certaines zones des alvéoles, il est possible d'observer des petits canaux (5-10  $\mu\text{m}$ ) formés par le dégazage lié à la combustion des agents porogènes lors de l'étape de séchage. Ces canaux participent à la perméabilité globale du matériau. La figure 5 illustre ces  
30 canaux de dégazage.

L'invention a également pour objet un récipient renfermant une matière poreuse telle que décrite précédemment, lequel récipient est apte à contenir et distribuer un fluide.

Le récipient peut être isolé thermiquement au niveau de sa paroi extérieure et apte à contenir et distribuer un fluide cryogénique.

5 Le récipient comprend habituellement une enveloppe métallique renfermant la matière poreuse décrite précédemment. L'enveloppe métallique peut être constituée d'un matériau métallique tel que l'acier, par exemple un acier à carbone normalisé P265NB selon la norme NF EN10120, dont l'épaisseur le rend apte à résister au moins à la pression d'épreuve de 60 bar (6 MPa), valeur normative réglementaire pour le conditionnement de l'acétylène dans  
10 les conditions décrites précédemment. Le récipient est en outre habituellement de forme cylindrique et généralement pourvu de moyens de fermeture et d'un régulateur de pression. Ce récipient a de préférence un rapport diamètre/longueur compris entre 0,2 et 0,7, plus préférentiellement entre 0,35 et 0,5, et une capacité en eau minimale d'un litre. Habituellement, un tel récipient aura la forme d'une bouteille.

15 Les fluides stockés dans la structure de garnissage selon l'invention peuvent être des gaz ou des liquides.

Comme gaz, on peut citer les gaz comprimés purs ou en mélanges sous forme gazeuse ou liquide, tels que l'hydrogène, les hydrocarbures gazeux (alcane, alcynes, alcènes), l'azote et l'acétylène, et les gaz dissous dans un solvant tels que l'acétylène et les mélanges  
20 acétylène-éthylène ou acétylène-éthylène-propylène dissous dans un solvant tel que l'acétone ou le diméthylformamide (DMF).

Comme liquides, on peut notamment citer les précurseurs organométalliques tels que les précurseurs de Ga et In, utilisés en particulier dans l'électronique, ainsi que la nitroglycérine. On peut citer également tous les alcools ou mélanges d'alcool.

25 En particulier, le récipient selon l'invention contient de l'acétylène dissous dans du DMF ou de l'acétone.

Le récipient peut selon une autre possibilité être isolé thermiquement au niveau de sa paroi extérieure et apte à contenir et distribuer un fluide cryogénique tel que : l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, l'azote ou tout autre gaz liquide.

5      Finalement, la matière poreuse céramique selon l'invention permet de diminuer les effets liés à la perte de charge (longue durée de remplissage, de restitution, de vidange). En effet, l'architecture (macrostructure) déployée permet au gaz et au solvant d'arriver plus rapidement au sein de la masse poreuse et de manière parfaitement homogène, tout en gardant la microstructure selon l'Etat de la technique.

    A titre d'exemple, pour le cas des bouteilles d'acétylène dissous dans l'acétone ou le DMF, le débit est limité par la perte de charge important de la matière poreuse actuelle (sans micro canaux). Cela a pour conséquence :

- 10      - Lors du remplissage, d'augmenter le temps de remplissage : environ 6 heures en moyenne pour une bouteille
- Lors du vidage, de limiter le débit de gaz et la quantité de gaz restituable de la bouteille : pour une bouteille de 6 litres le débit est limité à 400 l/h pendant environ 40 minutes, et la quantité de gaz restituable est de environ 50% par tirage.

15      La matière poreuse céramique selon l'invention avec une macroporosité contrôlée permet de diminuer ces effets négatifs tout en maintenant un facteur sécurité satisfaisant.

Revendications

1. Matière poreuse céramique comprenant :
- 5 - une microstructure comprenant un matériau de structure cristalline xonotlite et/ou tobermorite cristallisé sous la forme d'aiguilles liées les unes aux autres de façon à ménager entre elles un diamètre de pore D95 supérieur ou égal à 0,4  $\mu\text{m}$  et inférieur à 5  $\mu\text{m}$  et un diamètre moyen de pore D50 supérieur ou égal à 0,4  $\mu\text{m}$  et inférieur à 1,5  $\mu\text{m}$  ;  
préférentiellement de 0,4 à 1  $\mu\text{m}$ ; et
- 10 et
- une macrostructure constituée par un empilement continu ou/et discontinu de macro pores.
2. Matière poreuse selon la revendication 1, caractérisée en ce que la macrostructure est constituée par des macro-pores de diamètre compris entre 10  $\mu\text{m}$  et 10 mm, de préférence
- 15 entre 10  $\mu\text{m}$  et 2 mm.
3. Matière poreuse selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les macro-pores ont une forme géométrique choisie parmi les sphères, les plaquettes, les cylindres, les cubes ou une combinaison de ces formes.
- 20
4. Matière poreuse selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que lesdites aiguilles ont une longueur allant de 2 à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence de 2 à 5  $\mu\text{m}$ , une largeur allant de 0,010 à 0,25  $\mu\text{m}$  et une épaisseur inférieur à 0,25  $\mu\text{m}$
- 25 5. Matière poreuse selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que ladite matière renferme au moins 70% en poids de phase cristalline, préférentiellement au moins 90%.
6. Procédé de fabrication d'une matière poreuse céramique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) une étape de préparation d'un mélange pâteux à base d'oxyde de calcium, de silice et d'eau en excès,
- b) une étape d'introduction, dans le mélange préparé à l'étape a), d'un mélange d'au moins un agent porogène pouvant se décomposer thermiquement à des températures comprises entre  
5 150 et 600°C,
- c) une étape de synthèse hydrothermale de la matière poreuse autour de l'empilement des agents porogènes de l'étape b), à partir du mélange issu de l'étape a) et comprenant les porogènes de l'étape b),
- d) une étape de séchage de la matière poreuse issue de l'étape c), et  
10 e) une étape d'extraction des porogènes par combustion à une température inférieure à 600°C.

7. Procédé de fabrication selon la revendication 6, caractérisé en ce que les étapes d) et e) sont couplées.

- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que les porogènes sont polymériques.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que les porogènes sont à base de PVC, de polyméthacrylate de méthyle, de polystyrène, de polyuréthane, de  
20 polyéthylène, de fibres végétales, de carbone ou d'un mélange de ces éléments.

10. Récipient renfermant une matière poreuse telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, lequel récipient à la forme d'une bouteille apte à contenir et distribuer un fluide liquide et/ou gazeux.

25

11. Récipient selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il contient de l'acétylène dissout dans un solvant, en particulier du DMF ou de l'acétone.

12. Récipient selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit récipient est isolé thermiquement au niveau de sa paroi extérieure et apte à contenir et distribuer un fluide cryogénique.
- 5 13. Utilisation d'un récipient selon la revendication 10 ou 11, ou d'une matière poreuse selon l'une des revendications 1 à 4 pour stocker de l'acétylène.
14. Utilisation d'un récipient selon la revendication 10, ou d'une matière poreuse céramique selon l'une des revendications 1 à 5 pour stocker des liquides organiques.

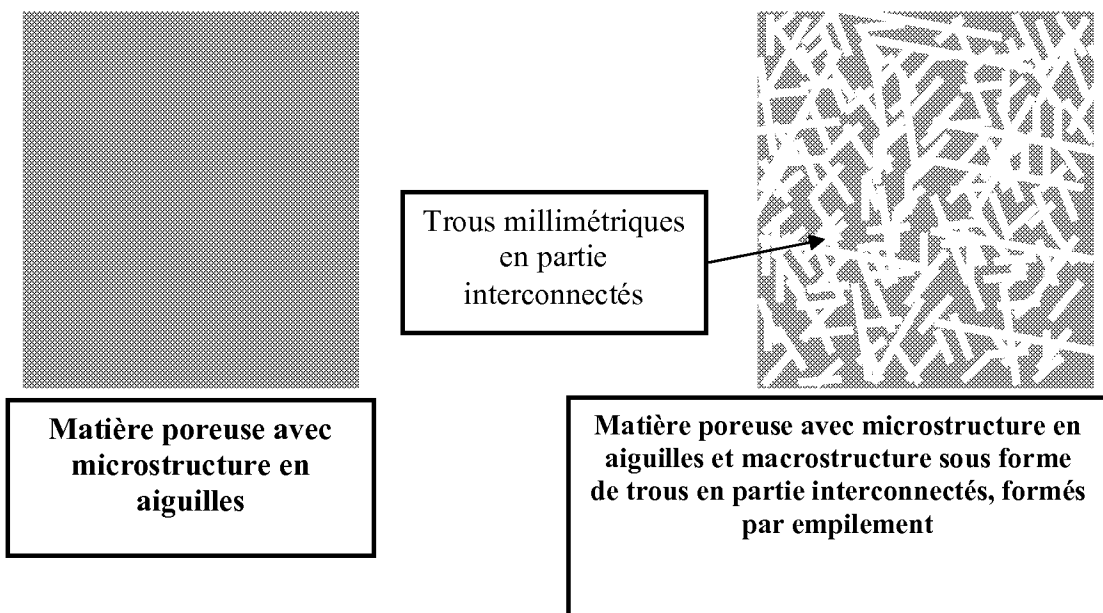


Figure 1

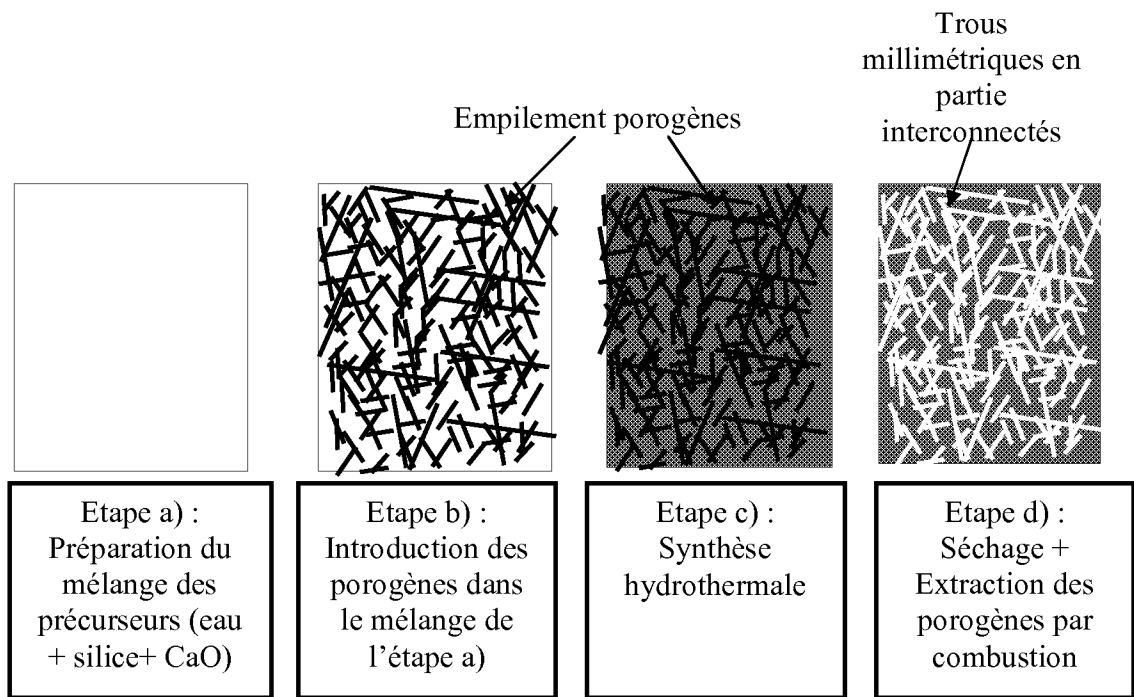
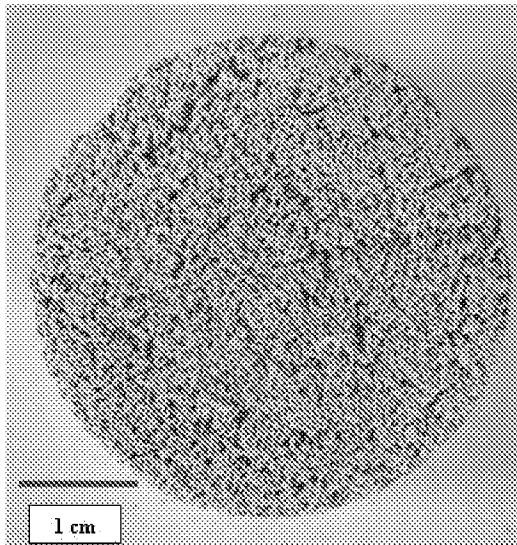
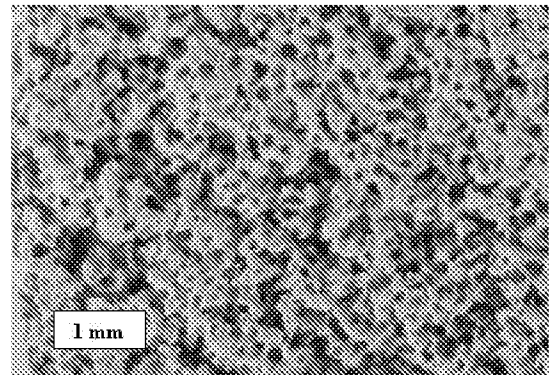


Figure 2



Vue d'ensemble



Vue zoomée

Figure 3

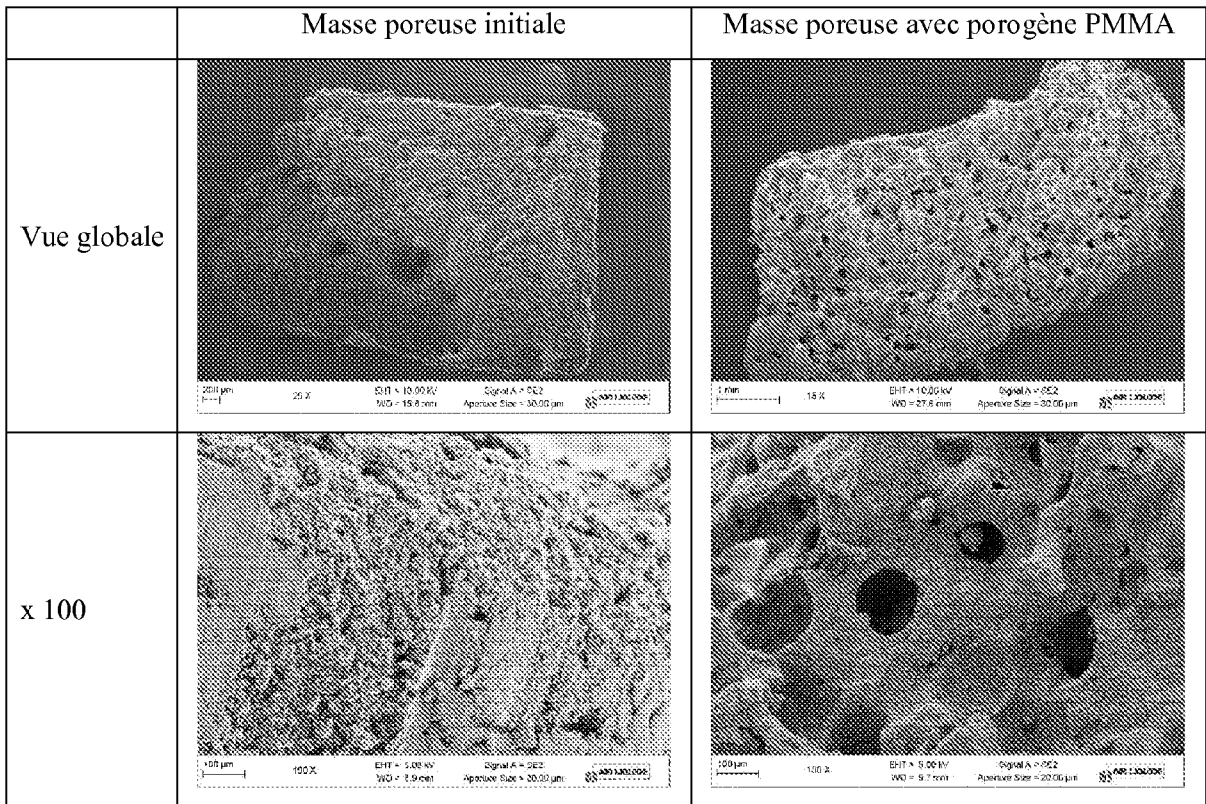


Figure 4

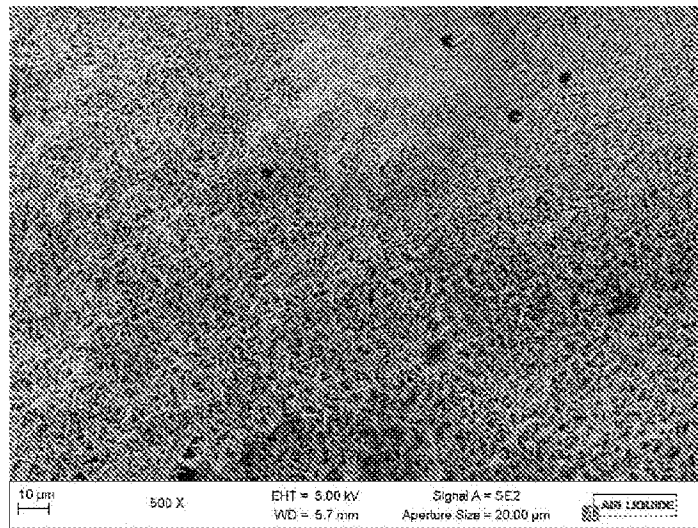


Figure 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2010/051506

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C04B28/18 C04B38/06 F17C11/00 B01J20/10 B01J20/28 B01J20/30 ADD. C04B40/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B F17C B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 2, 15 July 1985 (1985-07-15), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 10540k, "Lightweight calcium silicate moldings", page 272, XP00188548 * abstract & JP 60 021846 A (OSAKA PACKING) 4 February 1985 (1985-02-04) ----- -/--	6-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</span>		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
29 October 2010	05/11/2010	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Theodoridou, K	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2010/051506

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 8, August 1988 (1988-08), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 60475n, "Manufacture of extrusion-molded products for building materials", page 369, XP16829 * abstract & JP 63 100079 A (NODA PLYWOOD MFG CO LTD) 2 May 1988 (1988-05-02)	6-9
A,P	HUAN Z ET AL: "Low-temperature fabrication of macroporous scaffolds through foaming and hydration of tricalcium silicate paste and their bioactivity", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE FEBRUARY 2010 SPRINGER NETHERLANDS NLD LNKD- DOI:10.1007/S10853-009-4026-2, vol. 45, no. 4, 18 November 2009 (2009-11-18), pages 961-968, XP002582196, page 962, left-hand column page 963 - right-hand column, last paragraph; figure 2 page 967, left-hand column - right-hand column	1-3
A	EP 1 887 275 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 13 February 2008 (2008-02-13) cited in the application paragraphs [0006] - [0008], [0013], [0027], [0029]; claims 1-3	1,4,5, 10-14
A	EP 1 886 982 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 13 February 2008 (2008-02-13) cited in the application paragraphs [0006] - [0021]; claims	1,4,5, 10-14
A	LIN K ET AL: "Fabrication and characterization of 45S5 bioglass reinforced macroporous calcium silicate bioceramics", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY NOVEMBER 2009 ELSEVIER LTD GBR LNKD- DOI:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.04.025, vol. 29, no. 14, 21 May 2009 (2009-05-21), pages 2937-2943, XP002582197, page 2937, paragraph 1.; figure 1	1-5
A	EP 1 048 345 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 2 November 2000 (2000-11-02) paragraphs [0022] - [0025]	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051506

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1887275	A1	13-02-2008	CA 2594534 A1	26-01-2008
			FR 2904240 A1	01-02-2008
			US 2008090035 A1	17-04-2008
EP 1886982	A1	13-02-2008	CA 2595190 A1	26-01-2008
			FR 2904239 A1	01-02-2008
			US 2008022697 A1	31-01-2008
EP 1048345	A1	02-11-2000	FR 2792850 A1	03-11-2000
			US 6423658 B1	23-07-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2010/051506

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C04B28/18      C04B38/06      F17C11/00      B01J20/10      B01J20/28 ADD. C04B40/02 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B F17C B01J Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 2, 15 juillet 1985 (1985-07-15), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 10540k, "Lightweight calcium silicate moldings", page 272, XP00188548 * abrégé & JP 60 021846 A (OSAKA PACKING) 4 février 1985 (1985-02-04) ----- -/--	6-9
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	29 octobre 2010	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
		05/11/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Theodoridou, K	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/FR2010/051506

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 8, août 1988 (1988-08), Columbus, Ohio, US; abstract no.: 60475n, "Manufacture of extrusion-molded products for building materials", page 369, XP16829 * abrégé & JP 63 100079 A (NODA PLYWOOD MFG CO LTD) 2 mai 1988 (1988-05-02)	6-9
A,P	----- HUAN Z ET AL: "Low-temperature fabrication of macroporous scaffolds through foaming and hydration of tricalcium silicate paste and their bioactivity", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE FEBRUARY 2010 SPRINGER NETHERLANDS NLD LNKD- DOI:10.1007/S10853-009-4026-2, vol. 45, no. 4, 18 novembre 2009 (2009-11-18), pages 961-968, XP002582196, page 962, colonne de gauche page 963 - colonne de droite, dernier alinéa; figure 2 page 967, colonne de gauche - colonne de droite	1-3
A	----- EP 1 887 275 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 13 février 2008 (2008-02-13) cité dans la demande alinéas [0006] - [0008], [0013], [0027], [0029]; revendications 1-3	1,4,5, 10-14
A	----- EP 1 886 982 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 13 février 2008 (2008-02-13) cité dans la demande alinéas [0006] - [0021]; revendications	1,4,5, 10-14
A	----- LIN K ET AL: "Fabrication and characterization of 45S5 bioglass reinforced macroporous calcium silicate bioceramics", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY NOVEMBER 2009 ELSEVIER LTD GBR LNKD- DOI:10.1016/J.JEURCERAMSOC.2009.04.025, vol. 29, no. 14, 21 mai 2009 (2009-05-21), pages 2937-2943, XP002582197, page 2937, alinéa 1.; figure 1	1-5
A	----- EP 1 048 345 A1 (AIR LIQUIDE [FR]) 2 novembre 2000 (2000-11-02) alinéas [0022] - [0025]	1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051506

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 1887275	A1	13-02-2008	CA	2594534 A1	26-01-2008
			FR	2904240 A1	01-02-2008
			US	2008090035 A1	17-04-2008
<hr/>					
EP 1886982	A1	13-02-2008	CA	2595190 A1	26-01-2008
			FR	2904239 A1	01-02-2008
			US	2008022697 A1	31-01-2008
<hr/>					
EP 1048345	A1	02-11-2000	FR	2792850 A1	03-11-2000
			US	6423658 B1	23-07-2002
<hr/>					