

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/150049 A1

(43) Date de la publication internationale
08 août 2019 (08.08.2019)

(51) Classification internationale des brevets :

C01G 25/00 (2006.01) C01F 17/00 (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01)

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2019/050215

(22) Date de dépôt international :

30 janvier 2019 (30.01.2019)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1850910 02 février 2018 (02.02.2018) FR

(71) Déposant : RHODIA OPERATIONS [FR/FR] ; 25 rue de Clichy, 75009 Paris (FR).

(72) Inventeurs : NEVORET, Sylvain ; 27, chemin du Panorama, 69570 DARDILLY (FR). BAUSSARON, Loïc ; 1680 route de la Ravat, 38200 Serpaize (FR). HORBEZ, Dominique ; 9 rue de Corse, 95130 Franconville (FR). LARCHER, Olivier ; 34 rue de Cheverny, 17180 Perigny (FR).

(74) Mandataire : SENNINGER, Thierry ; Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, 93306 Aubervilliers 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PROCESS OF PREPARING A CERIUM-BASED AND/OR ZIRCONIUM-BASED OXIDE

(54) Titre : PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN OXYDE A BASE DE CERIUM ET/OU DE ZIRCONIUM

(57) Abstract: The present invention relates to a process of preparing a cerium-based and/or zirconium-based oxide, in which irradiation by an electromagnetic wave is used to dry an intermediate product. The invention also relates to an oxide obtainable using said method.

(57) Abrégé : La présente invention est relative à un procédé de préparation d'un oxyde à base de cérium et/ou de zirconium dans lequel on utilise une irradiation par une onde électromagnétique afin de sécher un produit intermédiaire. L'invention est aussi relative à un oxyde susceptible d'être obtenu par ledit procédé.



WO 2019/150049 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN OXYDE A BASE DE CERIUM ET/OU DE ZIRCONIUM

La présente demande revendique la priorité de la demande de brevet français
5 N°1850910 déposée le 2 février 2018 et dont le contenu est intégralement
incorporé par référence. En cas d'incohérence entre le texte de la présente
demande et le texte de la demande de brevet français qui affecterait la clarté
d'un terme ou d'une expression, il sera fait référence à la présente demande
uniquement.

10

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'un oxyde à base
de cérium et/ou de zirconium dans lequel on utilise une irradiation par une onde
électromagnétique afin de sécher un produit intermédiaire. L'invention est aussi
relative à un oxyde susceptible d'être obtenu par ledit procédé.

15

Le problème technique

Les oxydes à base de cérium et/ou de zirconium sont utilisés dans des
applications diverses. Ainsi, les oxydes de cérium peuvent être utilisés dans des
compositions de polissage, les oxydes mixtes de cérium ou de zirconium et d'un
20 autre élément peuvent être utilisés dans des catalyseurs de dépollution
automobile. Ces oxydes sont généralement obtenus à partir de solutions
aqueuses, notamment des solutions de nitrates ou de chlorures, qui permettent
d'obtenir un précurseur solide de l'oxyde lequel est ensuite calciné sous air à
haute température, généralement comprise entre 300°C et 1200°C.

25

La Demanderesse a cherché à mettre au point un procédé transposable à
l'échelle industrielle qui présente une productivité améliorée par rapport à un
procédé traditionnel qui n'utilise pas d'étape d'irradiation par une onde
électromagnétique. Le procédé de l'invention vise à résoudre ce problème
30 technique.

Arrière-plan technique

Catal. Surv. Asia 2009, 13, 237–255 décrit un procédé de préparation d'un oxyde
mixte à base de cérium utilisant des microondes. Catal. Lett. 2009, 130, 227–234
35 et J. of Mol. Cat. A: Chemical 2010, 319, 52–57 décrivent un procédé de
préparation de nanoparticules d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium
utilisant des microondes. Les procédés décrits s'appuient sur l'irradiation par
micro-ondes d'une solution aqueuse contenant les sels des cations constitutifs

de l'oxyde mixte alors que le procédé de l'invention s'appuie sur l'irradiation par micro-ondes d'un précurseur de l'oxyde préalablement préparé.

5 Les procédés décrits dans ces documents ne permettent de préparer qu'une quantité relativement faible d'oxyde et ne sont donc pas transposables à l'échelle industrielle. Les ondes qui sont utilisées présentent notamment une fréquence de 2,45 GHz. De plus, dans tous ces documents, il n'est pas fait mention d'agent texturant.

10 **Figures**

Fig. 1 illustre le mode de réalisation de l'invention pour lequel l'irradiation est conduite en mode "batch" avec l'injection d'un gaz de balayage par le fond de l'enceinte de façon à circuler à travers le lit de produit à irradier.

15 **Fig. 2a)** et **Fig. 2b)** illustrent le mode de réalisation de l'invention pour lequel l'irradiation est conduite en mode continu. Le produit à irradier est disposé sur une bande transporteuse et entre dans une zone d'irradiation.

20 Sur ces figures, l'onde électromagnétique est représentée schématiquement par une flèche.

Fig. 3 représente la perte d'eau exprimée en % de la masse initiale de produit en fonction du temps (min) pour l'essai de l'exemple 1.

25 **Description de l'invention**

L'invention est relative à un procédé de préparation d'un oxyde à base de cérium et/ou de zirconium dans lequel :

30 (a) un mélange M comprenant (i) un précurseur de l'oxyde, (ii) de l'eau et (iii) éventuellement un agent texturant, est soumis à une irradiation par une onde électromagnétique dont la fréquence f est comprise entre 1 et 1000 MHz, afin de diminuer sa teneur en eau ;

(b) puis le produit obtenu à l'issue de l'étape (a) est calciné pour conduire à l'oxyde.

35 L'oxyde à base de cérium et/ou de zirconium comprend de l'oxyde de cérium et/ou de l'oxyde de zirconium. Il peut également comprendre d'autres oxydes comme cela est précisé plus loin.

On désigne par "précurseur de l'oxyde", un composé inorganique composé de l'oxygène et des cations constitutifs de l'oxyde, qui se convertit en oxyde par chauffage. Cette conversion s'opère à une température qui est typiquement d'au moins 300°C, voire d'au moins 500°C, voire encore d'au moins 700°C. Cette température est généralement comprise entre 300°C et 1200°C, plus particulièrement comprise entre 500°C et 1200°C ou encore entre 700°C et 1200°C. Dans le précurseur, un ou plusieurs des cations constitutifs de l'oxyde sont généralement présents à l'état d'oxyde, d'hydroxyde, d'oxyhydroxyde ou de mélange de ces formes chimiques. Ainsi, dans le cas où l'oxyde comprend du cérium, cet élément constitutif est facilement présent à l'état d'oxyde dans le précurseur. Le précurseur se présente généralement sous la forme de particules agglomérées. Il comprend également de l'eau d'imprégnation présente dans la porosité inter- ou intra-particulaire. Le précurseur peut aussi comprendre éventuellement des ions, par exemple des ions nitrates, adsorbés ou solubilisés dans l'eau d'imprégnation, provenant des sels utilisés pour la précipitation. Dans le cas où le précurseur est obtenu par imprégnation, il peut se présenter sous la forme d'un oxyde ou d'un oxyhydroxyde de cérium et/ou de zirconium sur la surface duquel est présent au moins un sel d'un cation constitutif de l'oxyde.

20 **Etape (a)**

Au cours de l'étape (a), le mélange M est soumis à une irradiation par une onde électromagnétique afin de diminuer sa teneur en eau. L'irradiation a pour effet d'élever la température du produit irradié à une température propice au séchage du produit. L'irradiation permet d'apporter rapidement une densité d'énergie importante, ce qui permet d'échauffer rapidement le produit irradié. L'énergie apportée par l'onde électromagnétique est absorbée et transformée en chaleur qui se propage dans le produit. L'eau est éliminée, de sorte que le produit qui est irradié évolue. Au cours de cette étape, la température du produit irradié peut augmenter rapidement et est de préférence inférieure ou égale à 200°C. A une température plus élevée, l'agent texturant est susceptible de se décomposer. Cette température peut varier entre 50°C et 200°C, plus particulièrement entre 80°C et 150°C.

Ainsi, l'invention se rapporte plus particulièrement à un procédé de préparation d'un oxyde à base de cérium et/ou de zirconium dans lequel :

(a) un mélange M comprenant (i) un précurseur de l'oxyde, (ii) de l'eau et (iii) éventuellement un agent texturant, est soumis à une irradiation par une onde électromagnétique dont la fréquence f est comprise entre 1 et 1000 MHz de

façon à porter le produit irradié à une température propice au séchage du mélange M, cette température étant inférieure ou égale à 200°C, afin de diminuer sa teneur en eau ;

5 (b) puis le produit obtenu à l'issue de l'étape (a) est calciné pour conduire à l'oxyde.

L'onde électromagnétique utilisée pour l'irradiation appartient au domaine des ondes radio ou radar. Dans ce domaine, on distingue généralement les hautes fréquences (HF) et les micro-ondes (MO). Les ondes HF présentent une
10 fréquence couvrant un spectre de 1 à 400 MHz (1 MHz = 10^6 Hz). Les MO présentent une fréquence supérieure à 400 MHz qui peut atteindre plusieurs GHz (1 GHz = 10^9 Hz).

Afin que le procédé puisse être utilisé à l'échelle industrielle, il est préférable que
15 l'onde électromagnétique soit compatible avec la quantité de produit à irradier. Ainsi, il est préférable que l'onde électromagnétique puisse irradier une épaisseur importante de produit à la fois pour obtenir une plus grande homogénéité d'irradiation et aussi pour ne pas affecter la productivité du procédé. De ce fait, l'onde électromagnétique présente de préférence une
20 fréquence f comprise entre 1 et 1000 MHz. Dans cette gamme de fréquences, la profondeur de pénétration de l'onde est importante. Une onde électromagnétique de fréquence $f=915$ MHz peut ainsi être utilisée. La fréquence f peut être comprise entre 1 et 400 MHz. Des ondes électromagnétiques dont la fréquence f peut être de 27,12 MHz, 40,68 MHz, 13,56 MHz ou 6,78 MHz sont également
25 envisageables. On peut également utiliser une onde électromagnétique dont la fréquence f s'étale sur une gamme de fréquence de ± 1 MHz, voire ± 5 MHz, voire encore ± 10 MHz, centrée à l'une des fréquences décrites précédemment.

On notera que la pénétration de l'onde électromagnétique dans le produit est
30 d'autant plus grande que la longueur d'onde est grande et que les pertes électriques du produit sont faibles. Ainsi, une onde HF est plus pénétrante qu'une MO et permet de ce fait, de traiter une épaisseur plus importante de produit.

L'onde électromagnétique, notamment une onde HF, peut être obtenue à l'aide
35 d'un dispositif qui comprend un générateur d'onde, une boîte d'adaptation en impédance et un applicateur. Le générateur est généralement conçu à partir du principe du montage auto-oscillateur. Celui-ci comprend un circuit oscillant, un interrupteur rapide et une source haute tension continue. Le générateur peut

comprendre également des composants de type semi-conducteurs. Une boîte d'adaptation en impédance peut être utilisée afin de gérer l'évolution d'impédance du produit au cours de l'irradiation. Elle permet de maintenir un rendement énergétique optimal. L'applicateur peut être un condensateur entre
5 les électrodes duquel on place le produit à irradier ou bien un système de barreaux alternés. Une calibration préalable à l'aide d'un analyseur de réseau est recommandée afin de définir les paramètres de réglage du générateur et la plage de variation d'impédance du produit à irradier. Le générateur peut être
10 avantageusement protégé par au moins un dispositif de sécurité asservi à des mesures de la puissance incidente ($P_{\text{incidente}}$) et réfléchie ($P_{\text{réfléchie}}$). Ce dispositif mesure le rendement d'application R qui est défini par la formule $R = P_{\text{absorbée}} / P_{\text{incidente}}$ avec $P_{\text{absorbée}} = P_{\text{incidente}} - P_{\text{réfléchie}}$

L'onde électromagnétique, notamment de type MO, peut être obtenue à l'aide
15 d'un générateur de micro-ondes. Le générateur peut délivrer une puissance micro-ondes ajustable. Le générateur peut être par exemple un magnétron, un gyrotron ou un klystron ou bien encore un générateur à état solide à base de composants de type semi-conducteurs. L'onde est transportée du générateur vers l'applicateur à l'aide d'un guide d'ondes. L'applicateur peut être une cavité
20 résonante de type monomode ou bien une cavité multimode.

Il est préférable que la cavité résonante soit de type monomode afin que le produit à irradier soit placé dans un maximum de champ électrique. Dans ce cas, l'applicateur est de préférence composé d'une cavité transparente aux MO dans
25 laquelle est placé le produit à irradier, d'un iris mobile placé dans le guide d'onde dont la fonction est de concentrer l'onde incidente sur le produit à irradier et d'un piston mobile dont la fonction est de réfléchir vers le produit l'onde qui n'est pas absorbée par celui-ci. Comme le produit irradié évolue au cours de l'irradiation, ses propriétés diélectriques évoluent de sorte que pour optimiser l'intensité du
30 champ électrique et le rendement énergétique de l'irradiation, les positions relatives de l'iris et du piston peuvent évoluer au cours de l'irradiation. Les mouvements relatifs de ces éléments sont asservie à des mesures de la puissance incidente ($P_{\text{incidente}}$) et réfléchie ($P_{\text{réfléchie}}$). Ce dispositif mesure le rendement d'application R qui est défini par la formule $R = P_{\text{absorbée}} / P_{\text{incidente}}$ avec
35 $P_{\text{absorbée}} = P_{\text{incidente}} - P_{\text{réfléchie}}$. Comme pour le générateur HF, le générateur MO peut être avantageusement protégé par un dispositif de sécurité de type isolateur qui évite le retour de tout ou partie des ondes non absorbées par le produit vers le générateur.

Une calibration préalable à l'aide d'un analyseur de réseau est recommandée afin de définir les paramètres permettant d'obtenir une cavité résonnante.

- 5 La densité de puissance absorbée par le mélange M au cours de l'irradiation peut varier de 0,1 à 50 kW/kg, de préférence de 1 à 10 kW/kg, cette densité étant exprimée par rapport au poids initial (avant irradiation) du mélange M. La puissance à prendre en compte est la puissance émise par le générateur à laquelle on retire la puissance réfléchie.
- 10 L'avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'avoir une montée en température très rapide. Ainsi, la durée de l'irradiation de l'étape (a) peut varier entre 5 et 120 min, plus particulièrement entre 15 et 90 min. La durée de l'irradiation peut être inférieure ou égale à 45 min, voire inférieure ou égale à 30
- 15 min, voire encore inférieure ou égale à 15 min ou encore à 10 min.

On peut avantageusement favoriser l'élimination de l'eau à l'aide de l'injection d'un gaz (désigné par l'expression "gaz de balayage") tel que l'air ou un gaz inerte, par exemple l'azote. Le gaz de balayage peut être injecté au-dessus ou à

20 travers le lit de produit qui est irradié ou qui a été irradié. Alternativement, il est possible d'appliquer un vide partiel au produit qui est irradié ou qui a été irradié. On peut notamment combiner en même temps l'irradiation et l'injection du gaz de balayage ou le vide partiel. Le gaz de balayage peut être un gaz chaud, dont la température peut être par exemple supérieure à 50°C, voire supérieure à 100°C.

25 Le gaz de balayage peut être également de la vapeur d'eau surchauffée. Outre que le gaz de balayage permet d'accélérer l'élimination de l'eau du mélange M, il permet aussi d'éviter ou de minimiser la présence de gouttes de condensation de vapeurs qui sont susceptibles de créer des arcs électriques qui déstabilisent l'irradiation.

30 A l'issue de l'étape (a), la proportion en eau dans le mélange M peut varier d'un rapport R d'au plus 80%, voire d'au plus 40%. R peut être d'au moins 10%, voire d'au moins 50%. R est calculé selon la formule : $R = \text{proportion en eau dans le mélange M à l'issue de l'étape (a)} / \text{proportion en eau initialement présente dans le mélange M avant irradiation} \times 100$. R varie selon les conditions de l'étape (a),

35 notamment selon la puissance de l'irradiation et la durée d'irradiation. Bien qu'il soit théoriquement possible d'atteindre une valeur R de 0% (mélange sec), notamment en augmentant la durée de l'étape (a), cela a tendance à augmenter

la durée totale de production de l'oxyde, ce qui a un impact sur la productivité globale du procédé. De plus, il est également préférable que le mélange M contienne de l'eau pour éviter d'avoir un produit sec susceptible de créer des poussières dans l'atelier. De ce fait, R peut être avantageusement compris entre
5 10% et 80%, voire entre 10% et 40%.

Afin d'assurer une homogénéité de l'irradiation, il est possible de calibrer le produit à irradier de façon à affiner la distribution de tailles des particules.

10 A propos du mélange M

Le mélange M qui est irradié comprend (i) un précurseur de l'oxyde, (ii) de l'eau et (iii) éventuellement un agent texturant.

La proportion en précurseur dans le mélange M est variable. Elle peut être
15 comprise entre 30% et 95%, plus particulièrement entre 30% et 90%, voire entre 30% et 70%, voire encore entre 30% et 50%, cette proportion étant calculée en poids de précurseur par rapport au poids total du mélange M. Une proportion élevée en précurseur peut être par exemple atteinte lorsque le mélange M ne comprend pas d'agent texturant et qu'il est issu d'une étape de filtration poussée.

20

Le précurseur de l'oxyde peut être obtenu de façon connue par précipitation à partir d'une solution aqueuse comprenant le ou les sels des cations constitutifs de l'oxyde (cette solution aqueuse est désignée par la suite pour simplifier par "solution S"). Ainsi, la solution S peut comprendre un sel de cérium et/ou un sel
25 de zirconium ainsi que le cas échéant, le ou les sels de l'élément E ou de l'élément E'. A titre d'exemple, la solution S peut comprendre un sel de cérium, un sel de zirconium et le sel de la ou des terre(s) rare(s).

Le cérium, le zirconium et les autres cations constitutifs de l'oxyde peuvent être
30 sous forme de nitrates, de chlorures, d'acétates. La solution S peut n'être constituée que des nitrates des cations constitutifs de l'oxyde.

On peut utiliser par exemple un sel de Ce^{III} et/ou un sel de Ce^{IV} tel que le nitrate ou le nitrate céri-ammoniacal, qui conviennent ici particulièrement bien. De
35 préférence, on utilise du nitrate cérique. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en

présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A-2570087, et qui constitue ici une matière première intéressante. Il est possible d'obtenir
5 avec ce procédé une solution de nitrate cérique avec un rapport molaire Ce^{IV} /quantité totale de Ce supérieur ou égal à 0,90, qui peut constituer une matière première intéressante. Des exemples de solutions de nitrate de cérium utilisables sont décrites dans les exemples.

10 Pour ce qui est du zirconium, on utilise avantageusement une solution aqueuse de nitrate de zirconium. Celle-ci peut être obtenue en dissolvant du carbonate basique de zirconium ou d'hydroxyde de zirconium par de l'acide nitrique. Cette attaque acide peut être préférentiellement conduite avec un rapport molaire NO_3/Zr compris entre 1,3 et 2,3. Dans le cas du carbonate de zirconium, ce
15 rapport peut être compris entre 1,3 et 2,0. Il est possible aussi d'utiliser également un sol de zirconium.

On notera que dans la solution S, le sel de zirconium peut être remplacé par un sol de zirconium. Le terme "sol de zirconium" désigne un système constitué de
20 fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'un composé de zirconium, ce composé étant généralement un oxyde et/ou un oxyde hydraté de zirconium, en suspension dans une phase liquide aqueuse. Les colloïdes présentent généralement une dimension qui est comprise entre environ 1 nm et environ 500 nm. On peut utiliser notamment des sols de zirconium présentant un
25 diamètre médian d_{50} (distribution en volume) compris entre 5 nm et 500 nm, plus particulièrement entre 10 nm et 200 nm. La dimension des colloïdes est déterminée à l'aide de la technique de diffusion quasi-élastique de la lumière (on pourra se reporter à l'article de Michael L. Mc Connell dans la revue Analytical Chemistry 1981, 53, n°8, 1007 A). Ces particules peuvent en outre,
30 éventuellement contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des chlorures ou des ammoniums. On notera que dans le sol, le zirconium peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes. Le sol de zirconium peut être obtenu par traitement thermique ou
35 hydrolyse à chaud d'une solution d'oxychlorure de zirconium (ZrOCl_2). Ce traitement se fait généralement à une température d'au moins 80°C et qui peut être comprise entre environ 100°C et 300°C, et de préférence entre 120°C et 200°C. La concentration de la solution d'oxychlorure de zirconium exprimée en

ZrO₂ peut être comprise entre 0,1 et 3,0 moles/L, plus particulièrement entre 0,5 et 2,0 moles/L. Le sol de zirconium peut aussi être obtenu par attaque d'un hydroxyde ou d'un carbonate de zirconium par de l'acide nitrique. On travaillera
5 le cas d'un hydroxyde et 1,7 et 2,0 dans le cas d'un carbonate. On trouvera un exemple de préparation d'un sol de zirconium dans le brevet EP 1527018 B1.

On notera, pour ce qui est du silicium, que dans la solution S, le silicium peut être
10 présent sous la forme de colloïdes de dioxyde de silicium. On peut par exemple utiliser pour cela la dispersion Aedlite AT-20Q commercialisée par Adeka Chemical.

La précipitation peut être obtenue par chauffage de la solution S (ce type de
15 précipitation est désignée par le terme "thermohydrolyse"). La température à laquelle est mené ce traitement thermique est supérieure à 50°C, plus particulièrement supérieure à 100°C. Elle peut ainsi être comprise entre 50°C et la température critique du milieu réactionnel, en particulier entre 50°C et 350°C, de préférence entre 80°C et 200°C ou entre 80°C et 150°C. L'opération de
20 chauffage peut être conduite dans une enceinte close (reacteur dit fermé) du type autoclave. La pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le reacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 bar et 165 bar, de préférence entre 5 bar et 165 bar. Il est bien entendu également possible
25 d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage. On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C. Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote. La durée du traitement thermique n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites,
30 par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 min et 4 h, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif. L'homme du métier peut s'inspirer de EP 0863846 B1 ou de EP 1435338 B1 pour les
35 conditions d'obtention du précurseur par thermohydrolyse.

La précipitation peut être également obtenue par mise en contact d'une solution aqueuse basique et de la solution S (ce type de précipitation est désignée par le

terme "coprécipitation" dans le cas d'un oxyde mixte). La base qui est utilisée peut être une solution d'un hydroxyde d'un métal alcalin ou alcalinoterreux, tel que par exemple l'hydroxyde de sodium ou de potassium, ou bien une solution d'ammoniaque ou d'urée. L'ammoniaque est une base fréquemment employée
5 notamment en présence d'une solution S formée de nitrates. La mise en contact peut se réaliser de différentes manières : il est possible d'introduire la solution aqueuse basique dans la solution S, d'introduire la solution S dans la solution aqueuse basique ou de comélanger les deux solutions ensemble comme cela est par exemple enseigné dans WO 2012/171947. La mise en contact peut être
10 effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Elle est de préférence conduite à température ambiante. Enfin, la réaction est réalisée dans des conditions telles que à l'issue de la mise en contact, le pH du mélange soit d'au moins 7,0, plus particulièrement d'au moins 9,0. L'homme du métier peut s'inspirer de EP
15 1527018 B1, EP 1603667 B1, EP 1603835 B1 ou de WO 2015/091495 pour les conditions d'obtention du précurseur par coprécipitation.

Alors que les deux techniques de précipitation précédemment décrites (thermohydrolyse et coprécipitation) reposent sur la précipitation à partir de la
20 solution S qui contient ensemble tous les éléments constitutifs de l'oxyde, il est également possible d'obtenir le précurseur par la technique d'imprégnation. Ainsi, le précurseur peut être obtenu par imprégnation d'un oxyde ou d'un oxyhydroxyde de cérium et/ou de zirconium avec une solution d'un sel de l'élément E ou de l'élément E'. On utilise plus particulièrement l'imprégnation à
25 sec. L'imprégnation à sec consiste à ajouter au produit à imprégner un volume d'une solution aqueuse de l'élément imprégnant qui est sensiblement égal au volume poreux du solide à imprégner. On trouve un exemple de préparation par imprégnation dans les demandes internationales WO 2012/004263 et WO
30 2012/041921.

Des exemples de procédés de préparation du précurseur utilisables dans la présente invention vont maintenant être décrits plus précisément. Un 1^{er} procédé de préparation d'un précurseur comprend les étapes suivantes :

(a1)- on chauffe la solution S à une température supérieure à 50°C, plus
35 particulièrement supérieure à 100°C, ce par quoi on obtient un précipité ;

(a2)- on amène le milieu réactionnel comprenant le précipité à un pH basique à l'aide d'une solution aqueuse basique.

Un 2^{ème} procédé de préparation d'un précurseur comprend les étapes suivantes :
(b1)- on met en contact la solution S avec une solution aqueuse basique, ce par
quoi on obtient un précipité ;

5 (b2)- on chauffe en milieu aqueux ledit précipité, de préférence à une
température d'au moins 100°C, plus particulièrement à une température
comprise entre 100°C et 200°C.

Les étapes (a2) et (b2) peuvent être éventuellement suivies respectivement
d'une étape (a3) ou d'une étape (b3) au cours de laquelle le précurseur est
10 séparé du mélange réactionnel, par exemple par filtration.

Un 3^{ème} procédé de préparation d'un précurseur comprend les étapes suivantes :
(c1)- on imprègne un oxyde ou un oxyhydroxyde de cérium et/ou de zirconium
avec une solution d'un sel de l'élément E ou de l'élément E' ;

15 (c2)- on sèche le produit obtenu à l'issue de l'imprégnation.

Le mélange M comprend également de l'eau qui peut provenir des étapes de
préparation du précurseur. Généralement en effet, ainsi qu'il a été vu, on prépare
le précurseur (et donc le mélange M) en utilisant une étape de précipitation dans
20 l'eau. L'eau peut également provenir d'une éventuelle étape de lavage du
précipité. La proportion en eau dans le mélange M peut quant à elle être d'au
plus 50%, voire d'au plus 20%, cette proportion étant calculée en poids d'eau par
rapport au poids total du mélange M. Cette proportion en eau dans le mélange M
est généralement d'au moins 1%, plus particulièrement d'au moins 2%, voire d'au
25 moins 5%. Cette proportion évolue au cours de l'étape (a).

Le mélange M peut également éventuellement comprendre un agent texturant
(aussi désigné par le terme "template agent" en Anglais) dont la fonction est de
contrôler la porosité de l'oxyde. L'agent texturant est éliminé à l'étape de
30 calcination (b). Un agent texturant comprend des groupes chimiques polaires qui
interagissent avec les groupes chimiques à la surface du précurseur. Lorsque le
mélange M comprend un agent texturant, celui-ci est ajouté à une dispersion
aqueuse du précurseur ou bien au précurseur se présentant sous forme d'une
poudre ou au précurseur "humide" (c'est-à-dire sous forme d'une pâte composée
35 majoritairement du précurseur). L'agent texturant est avantageusement ajouté
lors de la préparation du précurseur de façon à ce qu'il soit bien distribué au sein
des particules du précurseur. Par exemple, l'agent texturant peut être ajouté

après l'étape (b2) du 2^{ème} procédé décrit précédemment. Selon une variante, il peut être ajouté avant ou après l'étape (a3) ou l'étape (b3).

5 La proportion d'agent texturant, exprimée en pourcentage en poids d'agent texturant par rapport au poids de précurseur, est quant à elle initialement comprise entre 0% et 100%, plus particulièrement entre 8% et 50%, encore plus particulièrement 15% et 40%. Alors que l'agent texturant est majoritairement éliminé à l'étape de calcination (b), il n'est pas exclu qu'une partie de celui-ci soit également éliminée à l'étape (a), notamment lorsque l'agent texturant présente
10 une masse moléculaire peu élevée. De ce fait, cette proportion est susceptible d'évoluer au cours de l'étape (a).

L'agent texturant peut être choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols et les acides carboxyliques et
15 leurs sels ainsi que les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés. En ce qui concerne cet additif, on pourra se référer à l'enseignement de la demande WO-98/45212 et utiliser les tensioactifs décrits dans ce document. On peut mentionner comme tensioactifs du type anionique les éthoxycarboxylates, les acides gras éthoxylés, les sarcosinates, les esters
20 phosphates, les sulfates comme les sulfates d'alcool les sulfates d'éther alcool et les éthoxylates d'alcanolamide sulfatés, les sulfonates comme les sulfosuccinates, les alkyl benzène ou alkyl naphtalène sulfonates.

Comme tensioactifs non ioniques, on peut mentionner les tensioactifs
25 acétyléniques, les éthoxylates d'alcool, les alcanolamides, les oxydes d'amine, les alcanolamides éthoxylés, les amines éthoxylées à longues chaînes, les copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, les dérivés du sorbitan, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, les esters polyglycère et leurs dérivés éthoxylés, les alkylamines, les alkylimidazolines, les huiles éthoxylées et
30 les éthoxylates d'alkylphénol. On peut citer notamment les produits vendus sous les marques IGEPAL[®], DOWANOL[®], RHODAMOX[®] et ALKAMIDE[®].

En ce qui concerne les acides carboxyliques, on peut utiliser notamment les acides mono- ou dicarboxyliques aliphatiques et parmi ceux-ci plus
35 particulièrement les acides saturés. On peut citer ainsi notamment les acides formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique. Comme acides dicarboxyliques, on peut mentionner les acides oxalique, malonique, succinique,

glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque et sébacique. On peut utiliser aussi des acides gras et plus particulièrement les acides gras saturés. Il peut s'agir notamment des acides linéaires et saturés de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$, m étant un nombre entier compris entre 6 et 20, plus particulièrement entre 9 et 15. Les sels des tous les acides cités peuvent aussi être utilisés, notamment les sels ammoniacaux. A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement l'acide laurique et le laurate d'ammonium.

Enfin, il est possible d'utiliser un tensioactif qui est choisi parmi ceux du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés. Par produit du type éthoxylats d'alcool gras carboxyméthylés on entend les produits constitués d'alcools gras éthoxylés ou propoxylés comportant en bout de chaîne un groupement CH_2-COOH . Ces produits peuvent répondre à la formule : $\text{R}_1-\text{O}-(\text{CR}_2\text{R}_3-\text{CR}_4\text{R}_5-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{COOH}$ dans laquelle R_1 désigne une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, dont la longueur est généralement d'au plus 22 atomes de carbone, de préférence d'au moins 12 atomes de carbone; R_2 , R_3 , R_4 et R_5 peuvent être identiques et représenter l'hydrogène ou encore R_2 peut représenter un groupe CH_3 et R_3 , R_4 et R_5 représentent l'hydrogène; n est un nombre entier non nul pouvant aller jusqu'à 50 et plus particulièrement compris entre 5 et 15, ces valeurs étant incluses. On notera qu'un tensio-actif peut être constitué d'un mélange de produits de la formule ci-dessus pour lesquels R_1 peut être saturé et insaturé respectivement ou encore des produits comportant à la fois des groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ et $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2-\text{O}-$.

Dans le cas où le précurseur est obtenu par imprégnation, la porosité peut être déjà présente dans l'oxyde ou l'oxyhydroxyde de cérium et/ou de zirconium, de sorte que l'agent texturant n'est pas nécessaire. Dans ce cas, le mélange M comprend le précurseur et éventuellement de l'eau mais pas d'agent texturant.

L'étape (a) peut être mise en œuvre selon deux modes de réalisation qui vont maintenant être décrits plus en détails. Selon un 1^{er} mode de réalisation, le procédé est mis en œuvre en mode "batch" au sens habituellement entendu par l'homme du métier. Ainsi, le produit à irradier est placé dans une enceinte, le produit est irradié et lorsque l'irradiation est terminée, le produit irradié est sorti de l'enceinte. Bien entendu, le matériau de l'enceinte doit être résistant aux températures élevées qui sont utilisées pendant la calcination et doit permettre de laisser passer l'onde électromagnétique sans pertes excessives. Le matériau

peut être par exemple du quartz poreux. L'enceinte peut par exemple être disposée entre deux électrodes jouant le rôle d'applicateur.

5 L'épaisseur du produit disposé dans l'enceinte peut être comprise entre 30 et 150 cm, plus particulièrement entre 80 et 130 cm. Pour améliorer l'homogénéité de l'irradiation, le produit irradié présent dans l'enceinte peut être agité. Ceci peut être réalisé par exemple à l'aide d'un mobile d'agitation placé dans l'enceinte et apte à agiter les produits solides ou bien en utilisant une enceinte mobile soumise à un mouvement de rotation sur elle-même.

10

Le gaz de balayage tel que décrit précédemment peut être injecté dans l'enceinte dans laquelle est conduite l'irradiation. Le gaz de balayage peut être injecté de façon à traverser le lit de produit à irradier (cf. Fig. 1). Il peut également être injecté au-dessus du produit à irradier.

15

Selon un 2nd mode de réalisation, le procédé est mis en œuvre en mode "continu" ou "semi-continu" au sens habituel qui est entendu par l'homme du métier. Ainsi, le produit à irradier est soumis à un mouvement, par exemple translatif, par lequel il entre dans une zone d'irradiation c'est-à-dire une zone dans laquelle l'onde électromagnétique est appliquée. Le produit est donc irradié pendant son passage dans ladite zone. Pour ce mode de réalisation, le mouvement peut être assuré à l'aide d'une bande transporteuse sur laquelle le produit à irradier est disposé. Le mouvement peut également être assuré en disposant le produit à irradier dans un récipient, par exemple de type cassette, qui est en mouvement. Bien entendu, le matériau du récipient doit être résistant aux températures élevées utilisées dans le procédé et doit permettre de laisser passer l'onde électromagnétique sans perte excessive. Le matériau peut être par exemple du quartz poreux. La durée de l'irradiation est contrôlée par la vitesse du mouvement. Le produit est disposé en couche dont l'épaisseur peut être
20
25
30 comprise entre 2 et 40 cm, plus particulièrement entre 5 et 20 cm.

35

Le champ électromagnétique peut être vertical (voir Fig. 2a) ou bien tangentiel (voir Fig. 2b). On peut par exemple utiliser un générateur HF de fréquence $f=27,12$ MHz.

De façon similaire au mode "batch", le gaz de balayage tel que précédemment décrit peut être injecté au-dessus du produit à irradier ou à travers le lit de produit à irradier.

La productivité du procédé de l'invention est améliorée par rapport à un procédé traditionnel dans lequel le mélange M est directement introduit dans un four de calcination. De ce fait, une partie du temps de séjour dans le four de calcination est dédiée à l'élimination de l'eau du mélange.

Etape (b)

Au cours de l'étape (b), le produit obtenu à l'issue de l'étape (a) est calciné pour conduire à l'oxyde. La calcination peut être conduite dans une atmosphère contenant de l'oxygène, par exemple sous air. La température de la calcination peut être comprise entre 300°C et 1200°C, plus particulièrement comprise entre 500°C et 1200°C.

Il est possible également que calcination soit d'abord conduite (i) dans une atmosphère d'un gaz inerte, puis (ii) dans une atmosphère contenant de l'oxygène, par exemple sous air. Cette calcination en deux étapes (i) et (ii), est adaptée à l'obtention d'un oxyde mixte comprenant du cérium et du zirconium présentant une réductibilité élevée. Le mélange M doit dans ce cas comprendre un agent texturant dont la décomposition sous gaz inerte ou sous vide permet d'assurer une réduction de l'élément cérium. Le gaz inerte utilisé à l'étape (i) peut être l'azote, l'argon ou l'hélium. L'étape (i) est conduite à une température de préférence d'au moins 900°C. La durée de l'étape (i) est généralement d'au moins 2 heures, de préférence d'au moins 4 heures et notamment d'au moins 6 heures. L'étape (ii) est conduite dans une atmosphère contenant de l'oxygène, par exemple sous air. L'étape (ii) est conduite à une température de préférence d'au moins 600°C. La durée de l'étape (ii) est généralement d'au moins 30 min. Une température inférieure à 600°C peut rendre difficile l'élimination des résidus organiques. Il est préférable de ne pas dépasser une température de 900°C pour cette étape (ii).

L'étape (b) peut être conduite dans un four de calcination traditionnel, par exemple dans un four halogène. Ainsi, l'irradiation ne s'applique qu'au cours de l'étape (a) et pas au cours de l'étape (b).

A propos de l'oxyde à base de cérium et/ou de zirconium

Le procédé selon l'invention qui vient d'être décrit est adapté à la préparation de toute une variété d'oxydes inorganiques. On précise que, sauf indication contraire, dans les fourchettes de valeurs qui sont données, les valeurs aux

bornes sont incluses. Par ailleurs, les proportions des cations constitutifs des oxydes sont exprimées en poids en équivalent d'oxyde par rapport au poids total de l'oxyde. Ces oxydes pour l'expression de ces proportions sont considérés sous la forme de CeO_2 pour le cérium, de ZrO_2 pour le zirconium, de HfO_2 pour l'hafnium, de SiO_2 pour le silicium, de Al_2O_3 pour l'aluminium, de TiO_2 pour le titane, de Nb_2O_5 pour le niobium, de MnO_2 pour le manganèse, de V_2O_5 pour le vanadium, sous la forme TR_2O_3 pour les terres rares TR sauf pour ce qui est du praséodyme où la forme considérée est Pr_6O_{11} .

- 10 Dans ce qui suit, sont décrits les oxydes à base de cérium et/ou de zirconium que l'on peut préparer par le procédé de l'invention :
- 1) l'oxyde que l'on peut préparer par le procédé peut être à base d'oxyde de cérium dont la proportion en poids en cérium est comprise entre 10% et 100%. Cette proportion peut être plus particulièrement comprise entre 10% et 50% ou 15 entre 50% et 100%. Cette proportion peut être encore plus particulièrement comprise entre 80% et 100%, voire entre 90% et 100%.

Cet oxyde peut être un oxyde de cérium ou un bien un oxyde mixte de cérium et d'au moins un élément E différent du cérium. E peut être choisi dans le groupe formé par le silicium ; l'aluminium ; le zirconium ; le titane ; les alcalinoterreux ; les éléments de transition autres que le zirconium et le titane ; les terres rares autres que le cérium. Cet oxyde peut être un oxyde mixte de cérium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium et de lanthane.

25 On entend par terre rare un élément du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71. La terre rare peut être plus particulièrement l'yttrium, le néodyme, le lanthane ou le praséodyme. L'alcalinoterreux peut être la barium. L'élément de transition autre que le zirconium et le titane peut être par exemple le niobium, le vanadium ou le manganèse. Le procédé est adapté à la préparation d'un oxyde à base de cérium dont la proportion en cérium peut varier dans une large gamme.

- 35 Cet oxyde peut être un oxyde mixte comprenant du cérium et du zirconium. Il peut alors s'agir de l'un des oxydes mixtes suivants :
- oxyde mixte de cérium et de zirconium ;

- oxyde mixte de cérium, de zirconium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier les oxydes mixtes de cérium, de zirconium, de lanthane et d'une ou de deux terres rares autres que le cérium et le lanthane ;
- oxyde mixte de cérium, de zirconium, d'un élément de transition et éventuellement d'une ou de deux terres rares autres que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium, de zirconium et de niobium ou un oxyde mixte de cérium, de zirconium et de vanadium.

Le terme "oxyde mixte" désigne un mélange intime d'au moins deux oxydes. L'oxyde mixte se distingue d'un simple mélange des oxydes.

2) l'oxyde que l'on peut préparer par le procédé peut être un oxyde à base de zirconium, ne comprenant pas de cérium, et dont la proportion en poids en zirconium est comprise entre 50% et 100%.

Cet oxyde peut être un oxyde de zirconium ou bien un oxyde mixte de zirconium et d'au moins un élément E' différent du zirconium et du cérium. E' peut être choisi dans le groupe formé par le silicium ; le titane ; les terres rares autres que le cérium. Cet oxyde peut être un oxyde mixte de zirconium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier un oxyde mixte de zirconium et d'yttrium ; un oxyde mixte de zirconium et de praséodyme ; un oxyde mixte de zirconium et de néodyme ; un oxyde mixte de zirconium, d'yttrium et de lanthane.

On notera que lorsque l'oxyde comprend du zirconium, il peut également comprendre de l'hafnium qui est souvent présent en association avec le zirconium dans les minerais naturels d'où est extrait le zirconium. La proportion d'hafnium par rapport au zirconium dépend du minerai d'où est extrait le zirconium. La proportion massique Zr/Hf dans certains minerais peut être ainsi de l'ordre de 50/1. Ainsi, par exemple, la baddeleyite contient environ 98% d'oxyde de zirconium pour 2% d'oxyde d'hafnium. La proportion d'hafnium dans les oxydes mixtes comprenant du zirconium est telle que le rapport massique $\text{HfO}_2/\text{ZrO}_2$ soit généralement compris entre 1/100 et 5/100.

Le procédé de l'invention est adapté à la préparation d'oxydes présentant une stabilité thermique élevée. Ainsi, l'oxyde de cérium ou l'oxyde mixte de cérium et d'au moins un élément E peut présenter une surface spécifique (BET) d'au moins $30 \text{ m}^2/\text{g}$ après une calcination sous air à 900°C pendant 5 heures et/ou une surface spécifique (BET) d'au moins $20 \text{ m}^2/\text{g}$ après une calcination sous air à

1000°C pendant 5 heures. Cette surface spécifique peut être comprise respectivement entre 30 et 40 m²/g et entre 20 et 30 m²/g.

5 Plus particulièrement, les oxydes mixtes comprenant du cérium et du zirconium peuvent quant à eux présenter une surface spécifique (BET) d'au moins 10 m²/g, voire d'au moins 15 m²/g, après une calcination sous air à 1150°C pendant 6 heures et/ou une surface spécifique (BET) d'au moins 40 m²/g après calcination sous air à 1000°C pendant 6 heures. Cette surface spécifique peut être comprise respectivement entre 10 et 30 m²/g et entre 40 et 50 m²/g. Ils peuvent présenter
10 une surface spécifique (BET) d'au moins 50 m²/g après calcination sous air à 900°C pendant 4 heures.

15 Les oxydes à base de zirconium peuvent quant à eux présenter une surface spécifique (BET) d'au moins 10 m²/g après une calcination sous air à 1000°C pendant 10 heures.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET obtenue par adsorption d'azote. Il s'agit de la surface spécifique telle qu'elle est classiquement entendue par l'homme du métier. Cette surface est déterminée
20 par adsorption d'azote sur une poudre selon la méthode connue Brunauer-Emmett-Teller (méthode BET). Cette méthode est décrite dans ASTM D 3663-03 (réapprouvé 2015). Cette méthode est aussi décrite dans "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)". Cette surface est déterminée à l'aide d'appareillage de laboratoire fonctionnant de façon automatisée.

25

Exemples

Exemple 1 : utilisation de micro-ondes

On part de 185 g d'un mélange M sous forme d'un gâteau humide qui présente une proportion en eau proche de 50% en poids. Le précurseur utilisé dans ce
30 gâteau est issu d'une synthèse par précipitation, puis d'une étape de filtration. On a utilisé un mélange M obtenu par une coprécipitation par mise en contact d'une solution aqueuse basique et d'un mélange des nitrates des cations constitutifs (Ce 40% - Zr 50% - La 5% - Pr 5%). Le mélange M a été préparé par le 2^{ème} procédé de coprécipitation décrit précédemment : mise en contact d'une
35 solution des sels des cations constitutifs avec une solution d'ammoniaque, ce par quoi on obtient un précipité ; chauffage à une température comprise entre 100°C et 200°C du précipité ; ajout d'acide laurique (agent texturant) au précipité ; filtration. Le gâteau est placé dans un récipient en quartz poreux permettant

- une faible absorbance des ondes électromagnétiques et une bonne isolation thermique par rapport à l'environnement extérieur. L'ensemble est placé sur un plateau oscillant, au centre d'un guide d'ondes alimenté par un générateur de micro-ondes de fréquence $f=915$ MHz (3 kW). Les paramètres de conduite de l'équipement micro-ondes sont déterminés à l'aide d'un analyseur de réseau de sorte à être dans une configuration de cavité résonnante. Une sonde de température en fibre optique est placée au cœur du produit et une autre sur l'une des parois.
- 10 Le produit est chauffé par irradiation (350 W à 915 MHz). Au bout de 3 min, on atteint un palier de température de 95-105°C caractéristique du régime évaporatoire de l'eau libre. Après 20 min, la température du produit atteint 118°C. On observe une perte de masse de 40 g (soit 21,6% de la masse chargée). Le rendement énergétique apparent (rapport entre la différence de puissance incidente (ici 350 W) et de puissance réfléchie mesurée (>10 W) et la puissance incidente) durant cet essai est supérieur à 97%.

Exemple 2 : utilisation de radio-fréquences

- Le gâteau humide de l'exemple 1 est calibré dans un calibre Erweka à une taille maximale de 5 ou 10 mm afin d'en homogénéiser la distribution de tailles des particules. 86 g du gâteau calibré est placé dans une cavité en quartz poreux entre deux électrodes reliées à un générateur HF de fréquence $f=24,12$ MHz. L'équipement est paramétré en module et en phase à l'aide d'un analyseur de réseau. De l'air chaud (~65°C) est injecté (soufflé) pour limiter la condensation sur les électrodes. Une sonde de température en fibre optique est utilisée pour mesurer la température au cœur du produit. Le produit est irradié pendant 120 min par des radiofréquences (67 W à 24,12 MHz) et on observe une perte de masse de 30 g.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un oxyde à base de cérium et/ou de zirconium dans lequel :
- 5 (a) un mélange M comprenant (i) un précurseur de l'oxyde, (ii) de l'eau et (iii) éventuellement un agent texturant, est soumis à une irradiation par une onde électromagnétique dont la fréquence f est comprise entre 1 et 1000 MHz, afin de diminuer sa teneur en eau ;
- 10 (b) puis le produit obtenu à l'issue de l'étape (a) est calciné pour conduire à l'oxyde.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel
- (a) le mélange M est soumis à l'irradiation de façon à porter le produit irradié à une température propice au séchage du mélange M, afin de diminuer sa teneur
- 15 en eau, cette température étant inférieure ou égale à 200°C, et pouvant varier de 50°C à 200°C, plus particulièrement entre 80°C et 150°C, ;
- (b) puis le produit obtenu à l'issue de l'étape (a) est calciné pour conduire à l'oxyde.
- 20 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le mélange M comprend (i) un précurseur de l'oxyde, (ii) de l'eau et (iii) un agent texturant
4. Procédé selon la revendication 1 à 3 dans lequel l'oxyde est :
- 25 - à base d'oxyde de cérium dont la proportion en poids en cérium est comprise entre 10% et 100%, cette proportion étant exprimée en poids en équivalent d'oxyde par rapport au poids total de l'oxyde ;
- à base d'oxyde de zirconium, ne comprenant pas de cérium, et dont la proportion en poids en zirconium est comprise entre 50% et 100%, cette proportion étant exprimée en poids en équivalent d'oxyde par rapport au poids
- 30 total de l'oxyde.
5. Procédé selon la revendication 1 à 4 dans lequel l'oxyde est l'un des suivants:
- oxyde de cérium ; ou
- oxyde mixte de cérium et d'au moins un élément E différent du cérium ; ou
- 35 - oxyde mixte de cérium et de zirconium ; ou
- oxyde mixte de cérium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium et de lanthane ; ou

- oxyde mixte de cérium, de zirconium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium, de zirconium, de lanthane et d'une ou de deux terres rares autres que le cérium et le lanthane ; ou
- 5 - oxyde mixte de cérium, de zirconium, d'un élément de transition et éventuellement d'une ou de deux terres autres que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium, de zirconium et de niobium ou un oxyde mixte de cérium, de zirconium et de vanadium ; ou
- oxyde de zirconium ; ou
- 10 - un oxyde mixte de zirconium et d'au moins un élément E' différent du zirconium et du cérium.

6. Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'oxyde à base de cérium est l'un des suivants :

- oxyde de cérium ; ou
- 15 - oxyde mixte de cérium et d'au moins un élément E différent du cérium ; ou
- oxyde mixte de cérium et de zirconium ; ou
- oxyde mixte de cérium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium et de lanthane ; ou
- 20 - oxyde mixte de cérium, de zirconium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium, de zirconium, de lanthane et d'une ou de deux terres rares autres que le cérium et le lanthane ; ou
- oxyde mixte de cérium, de zirconium, d'un élément de transition et éventuellement d'une ou de deux terres autres que le cérium, en particulier un oxyde mixte de cérium, de zirconium et de niobium ou un oxyde mixte de cérium, de zirconium et de vanadium.
- 25

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6 dans lequel l'élément E différent du cérium est choisi dans le groupe formé par le silicium ; l'aluminium ; le zirconium ; le titane ; les alcalinoterreux ; les éléments de transition autres que le zirconium et le titane ; les terres rares autres que le cérium.
- 30

8. Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'oxyde à base de zirconium, ne comprenant pas de cérium, est l'un des suivants :
- oxyde de zirconium ; ou
 - 35 - un oxyde mixte de zirconium et d'au moins un élément E' différent du zirconium et du cérium.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'élément E' est choisi dans le groupe formé par le silicium ; le titane ; les terres rares autres que le cérium.

10. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans lequel :

- 5 - l'oxyde de cérium ; ou
- l'oxyde mixte de cérium et d'au moins un élément E différent du cérium ; ou
- l'oxyde mixte de cérium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier l'oxyde mixte de cérium et de lanthane ;
présente une surface spécifique (BET) d'au moins 30 m²/g après une calcination sous air à 900°C pendant 5 heures et/ou une surface spécifique (BET) d'au moins 20 m²/g après une calcination sous air à 1000°C pendant 5 heures.

11. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans lequel :

- 15 - l'oxyde mixte de cérium, de zirconium et d'au moins une terre rare autre que le cérium, en particulier l'oxyde mixte de cérium, de zirconium, de lanthane et d'une ou de deux terres rares autres que le cérium et le lanthane ; ou
- l'oxyde mixte de cérium, de zirconium, d'un élément de transition et éventuellement d'une ou de deux terres autres que le cérium, en particulier l'oxyde mixte de cérium, de zirconium et de niobium ou un oxyde mixte de
20 cérium, de zirconium et de vanadium ;
présente une surface spécifique (BET) d'au moins 10 m²/g, voire d'au moins 15 m²/g, après une calcination sous air à 1150°C pendant 6 heures et/ou une surface spécifique (BET) d'au moins 40 m²/g après calcination sous air à 1000°C pendant 6 heures.

25

12. Procédé selon l'une des revendications 5, 8 ou 9, dans lequel :

- l'oxyde de zirconium ; ou
- l'oxyde mixte de zirconium et d'au moins un élément E' différent du zirconium et du cérium ;
30 présente une surface spécifique (BET) d'au moins 10 m²/g après une calcination sous air à 1000°C pendant 10 heures.

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le précurseur de l'oxyde est obtenu par précipitation à partir d'une solution aqueuse
35 S comprenant un sel de cérium et/ou un sel de zirconium ou un sol de zirconium, et, le cas échéant, le ou les sels de l'élément E ou de l'élément E'.

14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel le précurseur de l'oxyde est obtenu par chauffage de la solution S ou bien par mise en contact d'une solution aqueuse basique et de la solution S.
- 5 15. Procédé selon la revendication 14 dans lequel le chauffage de la solution S est conduit à une température qui est supérieure à 50°C, plus particulièrement supérieure à 100°C, cette température pouvant être comprise entre 50°C et 350°C, de préférence entre 80°C et 200°C ou entre 80°C et 150°C.
- 10 16. Procédé selon la revendication 1 à 12 dans lequel le précurseur est obtenu par imprégnation d'un oxyde ou d'un oxyhydroxyde de cérium et/ou de zirconium avec une solution d'au moins un sel d'un cation constitutif de l'oxyde.
- 15 17. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la densité de puissance reçue par le mélange M au cours de l'irradiation peut varier de 0,1 à 50 kW/kg, de préférence de 1 à 10 kW/kg, cette densité étant exprimée par rapport au poids initial (avant irradiation) du mélange M.
- 20 18. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel la durée de l'irradiation est inférieure ou égale à 45 min, voire inférieure ou égale à 30 min, voire encore inférieure ou égale à 15 min ou encore à 10 min.
- 25 19. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel un gaz est injecté à l'étape (a) afin de favoriser l'élimination de l'eau.
- 30 20. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'onde électromagnétique présente une fréquence f choisie parmi 915 MHz, 27,12 MHz, 40,68 MHz, 13,56 MHz ou 6,78 MHz.
- 35 21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel l'onde électromagnétique présente une fréquence f qui s'étale sur une gamme de fréquences de ± 1 MHz, voire ± 5 MHz, voire encore ± 10 MHz, centrée à une fréquence choisie parmi 915 MHz, 27,12 MHz, 40,68 MHz, 13,56 MHz ou 6,78 MHz.
22. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel on soumet le mélange M à l'irradiation jusqu'à ce que la proportion en eau dans le mélange M ait varié d'un rapport R d'au plus 80%, voire d'au plus 40%, R étant calculé

selon la formule : $R = \text{proportion en eau dans le mélange M à l'issue de l'étape (a)} / \text{proportion en eau initialement présente dans le mélange M avant irradiation} \times 100$.

- 5 23. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel au cours de l'étape (a), on injecte un gaz pour éliminer l'eau, ce gaz pouvant être injecté au-dessus ou à travers le lit de produit qui est irradié ou qui a été irradié.
- 10 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le produit obtenu à l'issue de l'étape (a) est calciné à une température comprise entre 300°C et 1200°C, plus particulièrement entre 500°C et 1200°C.
- 15 25. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le produit obtenu à l'issue de l'étape (a) :
- est calciné dans une atmosphère contenant de l'oxygène, par exemple sous air ; ou bien
 - est calciné (i) dans une atmosphère d'un gaz inerte, puis (ii) dans une atmosphère contenant de l'oxygène, par exemple sous air.
- 20 26. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel à l'étape (a), le produit à irradier est placé dans une enceinte, le produit est irradié et lorsque l'irradiation est terminée, le produit irradié est sorti de l'enceinte.
- 25 27. Procédé selon l'une des revendications 1 à 25 dans lequel à l'étape (a), le produit à irradier est soumis à un mouvement, par exemple translatif, par lequel il entre une zone dans laquelle l'onde électromagnétique est appliquée.
- 30 28. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'irradiation ne s'applique qu'au cours de l'étape (a) et pas au cours de l'étape (b).

Fig. 1

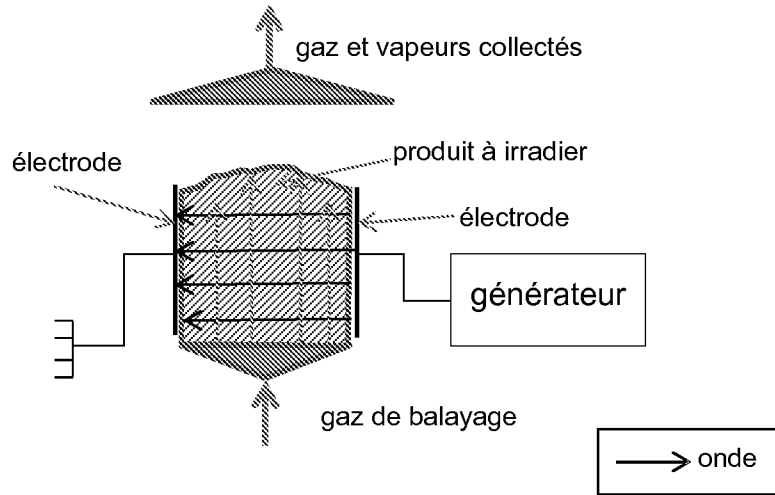


Fig. 2

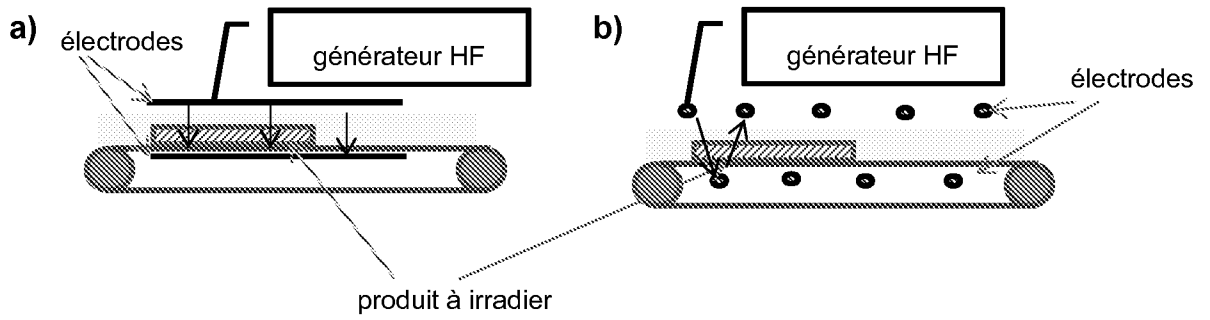
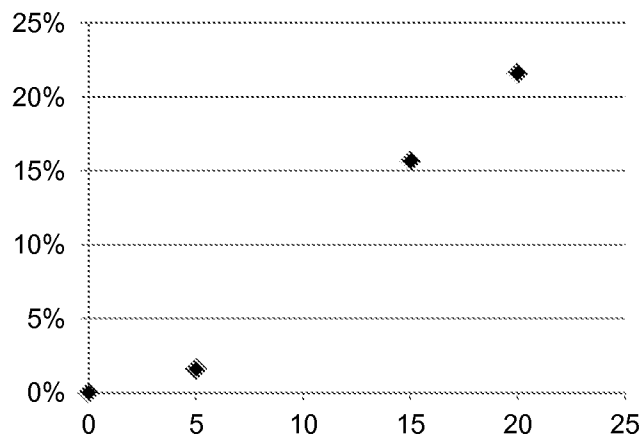


Fig. 3

exemple 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2019/050215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01G 25/00</i> (2006.01)i; <i>C01G 25/02</i> (2006.01)i; <i>C01F 17/00</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G; C01F 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	RU 2404125 C2 (FEDERAL NOE G) 20 November 2010 (2010-11-20) paragraphs [0005], [0007] - [0010]; examples	1,4-15,18,24,25,28 2,3,16,17,19-23,26,27
X A	US 2005142059 A1 (KIM HEE Y [KR] ET AL) 30 June 2005 (2005-06-30) paragraphs [0026], [0031], [0037], [0048], [0051], [0090], [0093]; claims; example 1	1-15,20,21,24,25,27,28 16-19,22,23,26
X A	EP 2896672 A2 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 22 July 2015 (2015-07-22) paragraphs [0027] - [0029] paragraphs [0020] - [0022]	1-15,18,24,25,28 16,17,19-23,26,27
A	US 7485599 B2 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 03 February 2009 (2009-02-03) claims; examples	1-28
A	RU 2600636 C2 (ROSATOM STATE ATOMIC ENERGY CORP) 27 October 2016 (2016-10-27) claim 1	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 04 June 2019		Date of mailing of the international search report 13 June 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Nobis, Barbara Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	THAKUR SHARADA ET AL. "Rapid synthesis of cerium oxide nanoparticles with superior humidity-sensing performance" <i>SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL: INTERNATIONAL JOURNAL DEVOTED TO RESEARCH AND DEVELOPMENT OF PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSDUCERS</i> , Vol. 194, 24 December 2013 (2013-12-24), pages 260-268 DOI: 10.1016/J.SNB.2013.12.067 ISSN: 0925-4005, XP028609191 the whole document	1-28
A	KR 20160063057 A (NAT UNIV CHONBUK IND COOP FOUND [KR]) 03 June 2016 (2016-06-03) paragraphs [0004], [0007] - [0009], [0012], [0018]; claims; examples	1-28
A	US 2010196257 A1 (YAMAMOTO TETSUSHI [JP]) 05 August 2010 (2010-08-05) paragraphs [0023], [0037], [0038]	1-28
A	EP 1947055 A1 (AFTON CHEMICAL CORP [US]; UNIV VIRGINIA COMMONWEALTH [US]) 23 July 2008 (2008-07-23) paragraph [0028]; claims; example 1	1-28
A	FR 2910911 A1 (AFTON CHEMICAL CORP [US]) 04 July 2008 (2008-07-04) example 1	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2019/050215

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
RU	2404125	C2	20 November 2010	NONE	
US	2005142059	A1	30 June 2005	CN 1639300 A	13 July 2005
				EP 1495091 A1	12 January 2005
				JP 2006511435 A	06 April 2006
				KR 20040078770 A	13 September 2004
				US 2005142059 A1	30 June 2005
				WO 2004078884 A1	16 September 2004
EP	2896672	A2	22 July 2015	EP 2896672 A2	22 July 2015
				JP 2015120844 A	02 July 2015
				TW 201529770 A	01 August 2015
				US 2015175846 A1	25 June 2015
US	7485599	B2	03 February 2009	US 2006052243 A1	09 March 2006
				US 2007191220 A1	16 August 2007
RU	2600636	C2	27 October 2016	NONE	
KR	20160063057	A	03 June 2016	NONE	
US	2010196257	A1	05 August 2010	CN 101622194 A	06 January 2010
				EP 2118001 A1	18 November 2009
				JP 5339682 B2	13 November 2013
				JP 2008214117 A	18 September 2008
				US 2010196257 A1	05 August 2010
				WO 2008105562 A1	04 September 2008
EP	1947055	A1	23 July 2008	CN 101239389 A	13 August 2008
				EP 1947055 A1	23 July 2008
				US 2008164141 A1	10 July 2008
FR	2910911	A1	04 July 2008	BR PI0702287 A	19 August 2008
				CN 101338244 A	07 January 2009
				DE 102007023939 A1	10 July 2008
				FR 2910911 A1	04 July 2008
				KR 20080064073 A	08 July 2008
				SG 144038 A1	29 July 2008
				US 2008161213 A1	03 July 2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050215

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01G25/00 C01G25/02 C01F17/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01G C01F		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	RU 2 404 125 C2 (FEDERAL NOE G) 20 novembre 2010 (2010-11-20)	1,4-15, 18,24, 25,28
A	alinéas [0005], [0007] - [0010]; exemples	2,3,16, 17, 19-23, 26,27
X	----- US 2005/142059 A1 (KIM HEE Y [KR] ET AL) 30 juin 2005 (2005-06-30)	1-15,20, 21,24, 25,27,28
A	alinéas [0026], [0031], [0037], [0048], [0051], [0090], [0093]; revendications; exemple 1 ----- -/--	16-19, 22,23,26
<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 4 juin 2019		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 13/06/2019
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Nobis, Barbara

2

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 896 672 A2 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 22 juillet 2015 (2015-07-22)	1-15,18, 24,25,28
A	alinéas [0027] - [0029] alinéas [0020] - [0022]	16,17, 19-23, 26,27
A	----- US 7 485 599 B2 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 3 février 2009 (2009-02-03) revendications; exemples	1-28
A	----- RU 2 600 636 C2 (ROSATOM STATE ATOMIC ENERGY CORP) 27 octobre 2016 (2016-10-27) revendication 1	1-28
A	----- THAKUR SHARADA ET AL: "Rapid synthesis of cerium oxide nanoparticles with superior humidity-sensing performance", SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL: INTERNATIONAL JOURNAL DEVOTED TO RESEARCH AND DEVELOPMENT OF PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSDUCERS, vol. 194, 24 décembre 2013 (2013-12-24), pages 260-268, XP028609191, ISSN: 0925-4005, DOI: 10.1016/J.SNB.2013.12.067 le document en entier	1-28
A	----- KR 2016 0063057 A (NAT UNIV CHONBUK IND COOP FOUND [KR]) 3 juin 2016 (2016-06-03) alinéas [0004], [0007] - [0009], [0012], [0018]; revendications; exemples	1-28
A	----- US 2010/196257 A1 (YAMAMOTO TETSUSHI [JP]) 5 août 2010 (2010-08-05) alinéas [0023], [0037], [0038]	1-28
A	----- EP 1 947 055 A1 (AFTON CHEMICAL CORP [US]; UNIV VIRGINIA COMMONWEALTH [US]) 23 juillet 2008 (2008-07-23) alinéa [0028]; revendications; exemple 1	1-28
A	----- FR 2 910 911 A1 (AFTON CHEMICAL CORP [US]) 4 juillet 2008 (2008-07-04) exemple 1	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2019/050215

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
RU 2404125	C2	20-11-2010	AUCUN	
US 2005142059	A1	30-06-2005	CN 1639300 A	13-07-2005
			EP 1495091 A1	12-01-2005
			JP 2006511435 A	06-04-2006
			KR 20040078770 A	13-09-2004
			US 2005142059 A1	30-06-2005
			WO 2004078884 A1	16-09-2004
EP 2896672	A2	22-07-2015	EP 2896672 A2	22-07-2015
			JP 2015120844 A	02-07-2015
			TW 201529770 A	01-08-2015
			US 2015175846 A1	25-06-2015
US 7485599	B2	03-02-2009	US 2006052243 A1	09-03-2006
			US 2007191220 A1	16-08-2007
RU 2600636	C2	27-10-2016	AUCUN	
KR 20160063057	A	03-06-2016	AUCUN	
US 2010196257	A1	05-08-2010	CN 101622194 A	06-01-2010
			EP 2118001 A1	18-11-2009
			JP 5339682 B2	13-11-2013
			JP 2008214117 A	18-09-2008
			US 2010196257 A1	05-08-2010
			WO 2008105562 A1	04-09-2008
EP 1947055	A1	23-07-2008	CN 101239389 A	13-08-2008
			EP 1947055 A1	23-07-2008
			US 2008164141 A1	10-07-2008
FR 2910911	A1	04-07-2008	BR PI0702287 A	19-08-2008
			CN 101338244 A	07-01-2009
			DE 102007023939 A1	10-07-2008
			FR 2910911 A1	04-07-2008
			KR 20080064073 A	08-07-2008
			SG 144038 A1	29-07-2008
			US 2008161213 A1	03-07-2008