(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
27 décembre 2007 (27.12.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/148011 A2

(51) Classification internationale des brevets :
*C04B 38/00* (2006.01) *F01N 3/022* (2006.01)
*C04B 37/00* (2006.01) *B01D 39/20* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/051459

(22) Date de dépôt international : 19 juin 2007 (19.06.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0605437 19 juin 2006 (19.06.2006) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN** [FR/FR]; Les Miroirs, 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BRIOT, Anthony** [FR/FR]; 37 chemin de St Geniest, F-84000 Avignon (FR). **CARRIE, Christophe** [FR/FR]; 18 avenue du Blanchissage, Appt 25 - Bat A2, F-84000 Avignon (FR). **CHAMPAGNE, Gaëtan** [FR/FR]; 33 Les Prés du Nevou, F-84800 Isle Sur Sorgue (FR). **GLEIZE, Vincent** [FR/FR]; 9 rue Terre Noire, F-84000 Avignon (FR).

(74) Mandataire : **SARTORIUS, Jérôme**; Nony & Associes, 3 rue de Penthièvre, F-75008 PARIS (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(54) **Title:** JOINTING CEMENT CONTAINING HOLLOW SPHERES, FOR A PARTICULATE FILTER

(54) **Titre :** CIMENT DE JOINTOIEMENT A SPHERES CREUSES POUR FILTRE A PARTICULES

(57) **Abstract:** Jointing cement intending in particular for fastening together a plurality of filter blocks of a filtering body of an exhaust gas particulate filter of an internal combustion engine of a motor vehicle, said cement comprising, in percentages by weight relative to the weight of the mineral material, apart from possible water and a possible mineral resin, between 30 and 90% silicon carbide (SiC), at least 3% of hollow spheres comprising, in percentages by weight and for a total of at least 99%, between 20 and 99% silica ($SiO_2$) and between 1 and 80% alumina ($Al_2O_3$), at least 80% by number of the hollow spheres having a size of between 5 and 150 mm.

(57) **Abrégé :** Ciment de jointoiement destiné notamment à la solidarisation d'une pluralité de blocs filtrants d'un corps filtrant prévu pour la filtration de particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, ledit ciment comportant, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle, - entre 30 et 90 % de carbure de silicium (SiC), - au moins 3% de sphères creuses comportant, en pourcentages massiques et pour un total d'au moins 99%, entre 20 et 99% de silice (SiO2) et entre 1 et 80% d'alumine (Al2O3), au moins 80% en nombre des sphères creuses présentant une taille comprise entre 5 et 150 µm.

WO 2007/148011 A2

# Ciment de jointoiement à sphères creuses pour filtre à particules

L'invention concerne un ciment, notamment un ciment de jointoiement destiné à la solidarisation d'une pluralité de blocs filtrants d'un corps filtrant, prévu en particulier pour la filtration de particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, et notamment un ciment destiné à constituer un revêtement périphérique de la surface latérale d'un tel corps filtrant. L'invention se rapporte également à un corps filtrant comportant une pluralité de blocs filtrants solidarisés au moyen d'un joint intercalé entre lesdits blocs filtrants et conformé de manière à s'opposer au passage desdits gaz d'échappement entre lesdits blocs filtrants, dans lequel le joint est obtenu à partir d'un ciment ou d'un mortier selon l'invention.

Avant d'être évacués à l'air libre, les gaz d'échappement peuvent être purifiés au moyen d'un filtre à particules tel que celui représenté sur les figures 1 et 2, connu de la technique antérieure. Des références identiques ont été utilisées sur les différentes figures pour désigner des organes identiques ou similaires.

Un filtre à particules 1 est représenté sur la figure 1 en coupe transversale, selon le plan de coupe B-B représenté sur la figure 2, et, sur la figure 2, en coupe longitudinale selon le plan de coupe A-A représenté sur la figure 1.

Le filtre à particules 1 comporte classiquement au moins un corps filtrant 3, d'une longueur L, inséré dans une enveloppe métallique 5.

Le corps filtrant 3 peut être monolithique. Pour améliorer sa résistance thermomécanique, en particulier pendant les phases de régénération, il s'est cependant avéré avantageux qu'il résulte de l'assemblage et de l'usinage d'une pluralité de blocs 11, référencés 11a-11i.

Pour fabriquer un bloc 11, on extrude une matière céramique (cordiérite, carbure de silicium,...) de manière à former une structure poreuse en nid d'abeille. La structure poreuse extrudée a classiquement la forme d'un parallélépipède rectangle s'étendant entre deux faces amont 12 et aval 13 sensiblement carrées sur lesquelles débouchent une pluralité de canaux 14 adjacents, rectilignes, et parallèles.

Après extrusion, les structures poreuses extrudées sont alternativement bouchées sur la face amont 12 ou sur la face aval 13 par des bouchons amont 15s et aval 15e, respectivement, comme cela est bien connu, pour former des canaux de types « canaux de sortie » 14s et « canaux d'entrée » 14e, respectivement. A l'extrémité des canaux de sortie 14s et d'entrée 14e opposée aux bouchons amont 15s et aval 15e,

respectivement, les canaux de sortie 14s et d'entrée 14e débouchent vers l'extérieur par des ouvertures de sortie 19s et d'entrée 19e, respectivement, s'étendant sur les faces aval 13 et amont 12, respectivement. Les canaux d'entrée 14e et de sortie 14s définissent ainsi des espaces intérieurs 20e et 20s, délimités par une paroi latérale 22e et 22s, un bouchon d'obturation 15e et 15s, et une ouverture 19s ou 19e débouchant vers l'extérieur, respectivement. Deux canaux d'entrée 14e et de sortie 14s adjacents sont en communication de fluide par la partie commune de leurs parois latérales 22e et 22s.

Les blocs 11a-11i sont assemblés entre eux par collage au moyen de joints 27 en ciment céramique généralement constitué de silice et/ou de carbure de silicium et/ou de nitrure d'aluminium. L'assemblage ainsi constitué peut être ensuite usiné pour prendre, par exemple, une section ronde. De préférence, un revêtement périphérique 27', encore appelé « coating », est également appliqué de manière à recouvrir sensiblement toute la surface latérale du corps filtrant. Il en résulte un corps filtrant 3 cylindrique d'axe longitudinal C-C, qui peut être inséré dans l'enveloppe 5, un joint périphérique 28, étanche aux gaz d'échappement, étant disposé entre les blocs filtrants extérieurs 11a-11h, ou, le cas échéant, le revêtement 27', et l'enveloppe 5.

Comme l'indiquent les flèches représentées sur la figure 2, le flux F des gaz d'échappement entre dans le corps filtrant 3 par les ouvertures 19e des canaux d'entrée 14e, traverse les parois latérales filtrantes de ces canaux pour rejoindre les canaux de sortie 14s, puis s'échappe vers l'extérieur par les ouvertures 19s.

Après un certain temps d'utilisation, les particules, ou « suies », accumulées dans les canaux du corps filtrant 3 augmentent la perte de charge due au corps filtrant 3 et altèrent ainsi les performances du moteur. Pour cette raison, le corps filtrant doit être régénéré régulièrement, par exemple tous les 500 kilomètres.

La régénération, ou « décolmatage », consiste à oxyder les suies. Pour ce faire, il est nécessaire de les chauffer jusqu'à une température permettant leur inflammation. L'inhomogénéité des températures au sein du corps filtrant 3 et les éventuelles différences de nature des matériaux utilisés pour les blocs filtrants 11a-11i et les joints 27 et 28 peuvent alors générer de fortes contraintes thermomécaniques, pouvant être à l'origine de fissures dans les joints et/ou dans les blocs filtrants 11a-11i, diminuant la durée de vie du filtre à particules 1.

On connaît en particulier des ciments de jointoiement comportant entre 30 et 60% en masse de carbure de silicium. Le carbure de silicium présente une conductivité thermique élevée permettant avantageusement d'homogénéiser les transferts thermiques.

Le carbure de silicium présente cependant un coefficient de dilatation relativement élevé. La teneur en carbure de silicium de ces ciments de jointoiement doit donc être limitée pour assurer une résistance thermomécanique adaptée à l'application aux filtres à particules.

Il est connu, par exemple de EP 0 816 065, que l'incorporation au ciment d'assemblage des fibres céramiques permet d'augmenter l'élasticité du joint, et donc la résistance thermomécanique du corps filtrant assemblé. La teneur en carbure de silicium du ciment est comprise entre 3 et 80% en masse. La présence de fibres céramiques représente cependant un risque potentiel en termes d'hygiène et de sécurité et rend plus difficile le recyclage du corps filtrant. L'utilisation de fibres biosolubles pourrait limiter ce risque. L'effet de ces dernières sur les propriétés de résistance aux contraintes thermomécaniques, à haute température notamment, est cependant faible. De plus, l'incorporation de fibres, en particulier avec une présence réduite de shot (particules d'infibrés), est particulièrement coûteuse.

Des ciments ne contenant pas de fibres céramiques et présentant des teneurs élevées en carbure de silicium sont connus, notamment pour le jointoiement de corps filtrants. Ces ciments sont typiquement à base de poudre ou de grains de carbure de silicium, d'un liant céramique de type aluminate de chaux pour la prise à froid et d'une phase liante céramique à haute température. Ces ciments présentent cependant une réfractarité plus faible à chaud du fait de la présence d'aluminate de chaux, ce qui affaiblit le joint lors de contraintes extrêmes, notamment lors d'une régénération complète.

Des ciments présentant des teneurs élevées en carbure de silicium présentent, du fait de la présence de fines particules de ce carbure, une certaine sensibilité à l'oxydation en conditions très sévères, par exemple à haute température. L'oxydation partielle du ciment conduit à la formation de silice cristallisée qui affecte sa résistance thermomécanique.

Il existe donc un besoin pour un ciment céramique apte à résister efficacement aux contraintes thermomécaniques liées à l'application à la filtration de gaz d'échappement de moteurs à combustion, notamment Diesel, présentant une teneur en carbure de silicium élevée en l'absence de fibres céramiques et une tenue améliorée à l'oxydation.

Le but de la présente invention est de satisfaire ce besoin.

Selon l'invention, on atteint ce but au moyen d'un ciment destiné notamment à la solidarisation d'une pluralité de blocs filtrants d'un corps filtrant prévu pour la filtration de particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, ou à servir de revêtement périphérique pour un tel corps filtrant, ledit ciment comportant, en pourcentages en masse par rapport à la masse totale de la matière minérale (dont le carbure de silicium), hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle,

- entre 30 et 90 % de carbure de silicium (SiC),
- au moins 3%, de préférence au moins 5%, et, de préférence, moins de 55%, de préférence encore moins de 30%, de sphères creuses,

au moins 80% en nombre desdites sphères creuses présentant une taille comprise entre 5 et 150 µm.

De préférence, les sphères creuses sont inorganiques et, de préférence, comportent en pourcentages massiques et pour un total d'au moins 99%, entre 20 et 99% de silice ($SiO_2$) et entre 1 et 80% d'alumine ($Al_2O_3$),

Outre une bonne résistance aux contraintes thermomécaniques, le joint ou le revêtement périphérique obtenus par traitement thermique du ciment céramique selon l'invention présentent ainsi une résistance à la fatigue thermique remarquable, même en l'absence de fibres céramiques et/ou avec une teneur en carbure de silicium élevée. En outre, le ciment selon l'invention présente une tenue améliorée à l'oxydation.

De préférence, le ciment selon l'invention comporte encore une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- Le carbure de silicium est présent sous la forme de particules dont la taille médiane est inférieure à 200µm, de préférence inférieure à 100µm Avantageusement, le carbure de silicium améliore la résistance chimique, notamment vis-à-vis de l'environnement du filtre, la conductivité thermique et la rigidité à chaud du joint.

- Le ciment comporte, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle, au moins 0,05 %, de préférence au moins 0,1 %, de préférence encore au moins 0,2 %, et/ou moins de 5% d'une résine thermodurcissable, avec éventuellement un agent catalyseur adapté. Avantageusement, la présence de résine thermodurcissable améliore la résistance mécanique du joint ou du revêtement périphérique, notamment à froid, ce qui avantageusement permet également de limiter la teneur en liant hydraulique à base de chaux. La longévité du joint ou du revêtement périphérique dans leurs applications aux

blocs filtrants est donc accrue. Cette amélioration de la résistance mécanique permet en outre de se passer de la présence de fibres céramiques et/ou d'augmenter la teneur en carbure de silicium.

- La résine thermodurcissable est choisie parmi les résines époxide, silicone, polyimide, phénolique et polyester.
- Le ciment ne contient pas de fibres céramiques.
- Le ciment comporte entre 0,1 et 2%, de préférence moins de 0,5% en masse d'un dispersant, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.
- Ladite teneur en carbure de silicium est supérieure à 60%, en pourcentage en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.
- Le carbure de silicium, l'alumine et la silice représentent au moins 80%, de préférence au moins 95 % en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.
- Le ciment comporte une teneur en chaux (CaO) inférieure à 0,5 % en pourcentage en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle. Avantageusement, cette faible teneur en chaux ne nuit pas aux propriétés du ciment.
- Le ciment présente une teneur en alumine, apportée de préférence calcinée, comprise entre 5 et 25%, de préférence entre 10 et 25%, et/ou une teneur en silice, de préférence sous la forme de fumée de silice, comprise entre 1 et 15 %, de préférence comprise entre 3 et 10%, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.
- La composition du ciment, hors sphères creuses, comprend une teneur en carbure de silicium (SiC) comprise entre 30 et 90 %, et/ou une teneur en alumine ($Al_2O_3$) comprise entre 1 et 50 %, et/ou une teneur en silice ($SiO_2$) comprise entre 1 et 50 %, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.

L'invention concerne également un ciment humidifié, ou « mortier », résultant de l'humidification d'un ciment sec selon l'invention.

De préférence, le mortier présente une teneur en eau de moins de 40% et/ou d'au moins 10%, de préférence d'au moins 15%, en pourcentages en masse par rapport à la masse minérale, hormis l'eau et une résine minérale éventuelle.

L'invention concerne également un corps filtrant, notamment pour un filtre à particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, comportant une pluralité de blocs filtrants solidarisés au moyen d'au moins un joint intercalé entre lesdits blocs filtrants et conformé de manière à s'opposer au passage desdits gaz d'échappement entre lesdits blocs filtrants. Ce corps filtrant est remarquable en ce que le joint est obtenu par traitement thermique à partir d'un ciment selon l'invention.

L'invention concerne enfin un corps filtrant, notamment pour un filtre à particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, monobloc ou comportant une pluralité de blocs filtrants solidarisés au moyen d'au moins un joint intercalé entre lesdits blocs filtrants, comportant un revêtement périphérique obtenu par traitement thermique à partir d'un ciment selon l'invention.

Par « ciment », on entend une composition « moulable » humide ou formée par un mélange particulaire sec apte à prendre en masse après activation.

Le ciment est dit « activé », lorsqu'il est dans un processus de prise en masse. L'état activé résulte classiquement d'une humidification du ciment avec de l'eau. On obtient alors un « ciment humide » ou « mortier ».

La prise en masse (durcissement) du mortier peut résulter d'un séchage ou, par exemple, du durcissement de la résine. Le « mortier durci » peut subir ensuite des élévations de température, notamment pendant le traitement thermique, qui conduisent à une évaporation totale de l'eau.

Par « sphère », on entend une particule présentant une sphéricité, c'est-à-dire un rapport entre son plus petit diamètre et son plus grand diamètre, supérieur ou égal à 0,75, quelle que soit la façon par laquelle cette sphéricité a été obtenue. De préférence les sphères mises en œuvre selon l'invention présentent une sphéricité supérieure ou égale à 0,8, de préférence supérieure ou égale à 0,9.

Une sphère est dite « creuse » lorsqu'elle présente une cavité centrale, fermée ou ouverte sur l'extérieur, dont le volume représente au moins 50% du volume global extérieur de la particule sphérique creuse.

On appelle « taille » d'une sphère ou d'une particule sa plus grande dimension.

Classiquement, on appelle « taille médiane de particules ou de grains » ou « diamètre médian de particules ou de grains » d'un mélange de particules ou d'un ensemble de grains, la taille D50 divisant les particules de ce mélange ou les grains de cet ensemble en première et deuxième populations égales en nombre, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules ou grains présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane.

Par « résine thermodurcissable », on entend un polymère transformable en un matériau infusible et insoluble après traitement thermique (chaleur, radiation) ou physico-chimique (catalyse, durcisseur). Les matériaux thermodurcissables prennent ainsi leur forme définitive au premier refroidissement de la résine, la réversibilité étant impossible.

Enfin, on appelle forment « fibres » des structures allongées, typiquement de diamètre de 0,1 à 2 µm et de longueur allant jusqu'à 1000 µm environ.

Des pourcentages sont exprimés en masse par rapport à la masse totale de la matière minérale (dont le carbure de silicium), hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle. En pratique, les pourcentages sont donc exprimés en ne tenant compte que des matières premières minérales de base du mélange sec, sans prendre en considération les ajouts minéraux, en particulier les résines minérales éventuelles et l'eau. Ces matières premières de base sont notamment le carbure de silicium, les fibres minérales, la silice, l'aluminate de calcium, les sphères creuses, l'alumine, comme indiqué dans la partie supérieure du tableau 1 ci-dessous.

La préparation d'un ciment selon l'invention s'effectue selon les procédés conventionnels de fabrication des ciments.

Les matières particulaires sont classiquement mélangées jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

Elles peuvent comprendre toutes les matières premières classiquement utilisées pour fabriquer des ciments destinés à des joints céramiques réfractaires pour assembler des blocs filtrants. De préférence, le carbure de silicium, l'alumine et la silice représentent au moins 80%, de préférence au moins 95 % de la masse totale du ciment.

De préférence, la composition du ciment, hors les sphères creuses, comprend entre 30 et 90 % de carbure de silicium, entre 1 et 50 % d'alumine et entre 1 et 50 % de silice, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle et pour un total de préférence d'environ 100 %. Ces plages en alumine et en silice facilitent la mise en œuvre du ciment et

augmentent la résistance mécanique après frittage. La plage en carbure de silicium garantit une bonne conductivité thermique.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ciment comporte, les pourcentages étant exprimés en masse par rapport à la masse de la matière minérale (dont le carbure de silicium), hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle,

- entre 30 et 90 % de carbure de silicium (SiC),
- au moins 3%, de préférence entre 5% et 30%, au maximum 55%, de sphères creuses contenant, en pourcentages massiques et pour un total d'au moins 99%, entre 20 et 99% de silice ($SiO_2$) et entre 1 et 80% d'alumine ($Al_2O_3$), au moins 80% en nombre desdites sphères creuses présentant une taille comprise entre 5 et 150 µm.

Les parois d'une sphère sont de préférence pleines ou faiblement poreuses, c'est-à-dire présentent une densité supérieure à 90% de la densité théorique.

De préférence les sphères creuses sont des sphères obtenues par fusion ou combustion de matières premières, par exemple de cendres volantes issues de procédé métallurgiques, suivi en général d'une étape de condensation.

Des sphères creuses sont par exemple celles commercialisées par Enviro-spheres sous le nom « e-spheres », qui présentent une composition chimique typique 60% $SiO_2$ et 40% $Al_2O_3$. Elles sont classiquement utilisées pour améliorer la rhéologie des peintures ou des bétons de génie civil, ou pour constituer une charge minérale afin de réduire le coût des produits plastiques.

De préférence, le rapport R (= $D_{sphères}/D_{SiC}$) entre la taille médiane des sphères $D_{sphères}$ et la taille médiane des particules de carbure de silicium $D_{SiC}$ est supérieur à 0,1, de préférence supérieur à 0,2, de préférence encore supérieur à 0,5 et/ou inférieur à 30, de préférence inférieur à 10, de préférence encore inférieur à 2. Un rapport R compris entre 0,6 et 1,9 apparaît particulièrement approprié dans les applications visées. Un tel rapport améliore en effet la résistance à l'oxydation tout en garantissant une compaction et une porosité satisfaisantes.

Sans un mode de réalisation, selon l'invention, la taille médiane des sphères creuses est de préférence supérieure à 80 µm, de préférence supérieure à 100 µm et/ou inférieure à 160 µm, de préférence encore inférieure à 140 µm. La taille médiane des sphères creuses est de préférence encore d'environ 120 µm.

Dans un mode de réalisation préféré, les sphères creuses peuvent être réparties suivant les deux fractions suivantes, pour un total de 100 % en masse :

- une fraction représentant 70% en masse des sphères creuses et présentant une taille médiane supérieure à 110 µm, de préférence supérieure à 120 µm, et/ou inférieure à 150 µm, de préférence inférieure à 140 microns, de préférence d'environ 130 µm, et
- une fraction représentant 30% en masse des sphères creuses et présentant une taille médiane supérieure à 35 µm, de préférence supérieure à 40 µm, et/ou inférieure à 55 µm, de préférence inférieure à 50 microns, de préférence d'environ 45 µm.

De préférence encore, la taille médiane des particules de carbure de silicium est supérieure à 20 µm, de préférence supérieure à 45 µm, de préférence encore supérieure à 60 µm et/ou inférieure à 150 µm, de préférence inférieure à 120 µm, de préférence encore inférieure à 100 µm.

De préférence une résine thermodurcissable est incorporée sous forme d'une poudre pendant cette étape de fabrication du ciment.

Les résines thermodurcissables mises en œuvre selon l'invention sont choisies pour durcir dans des conditions prédéterminées et pour ne plus fondre ensuite lors de l'utilisation ou de la régénération du corps filtrant. Elles améliorent ainsi la résistance du joint aux contraintes thermomécaniques pendant toute la durée de vie du corps filtrant.

Selon les applications, il peut être avantageux que la résine durcisse à température ambiante, par exemple suite à l'ajout d'un catalyseur, à la température de séchage ou à la température du traitement thermique.

De préférence, la résine thermodurcissable présente en outre un caractère collant avant son durcissement. Elle facilite ainsi la mise en place du ciment et son maintien en forme avant le traitement thermique. Elle doit présenter de préférence une viscosité inférieure à 50 Pa.s pour un gradient de cisaillement de $12s^{-1}$ mesuré au viscosimètre Haake VT550. Elle doit être de préférence soluble dans l'eau à l'ambiant.

La résine thermodurcissable peut être présente dans le ciment selon l'invention sous forme de poudre ou dans le mortier selon l'invention sous forme liquide, la forme poudreuse étant préférée.

De préférence, le ciment comporte plus de 60% de carbure de silicium, en pourcentage en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau

éventuelle et une résine minérale éventuelle. En effet, la résine thermodurcissable permet avantageusement d'augmenter la teneur en carbure de silicium à des teneurs supérieures à 60% tout en conservant une résistance thermomécanique satisfaisante. L'extraction des métaux précieux lors du recyclage du corps filtrant en est ainsi facilitée. La réutilisation du carbure de silicium est également simplifiée.

Pour faciliter le recyclage, il est également préférable que le ciment ne contienne pas de fibres céramiques.

La présence d'une résine thermodurcissable dans le ciment selon l'invention permet avantageusement de limiter la teneur en liant céramique pour la prise à froid. Le ciment traité thermiquement peut ainsi présenter une teneur en CaO inférieure à 0,5 %, en pourcentage en masse. L'affaiblissement occasionné par CaO est ainsi avantageusement limité. De préférence, le ciment selon l'invention ne comporte pas de CaO.

De préférence, le ciment comporte encore entre 0,1 et 0,5% en masse d'un dispersant, en pourcentage en masse par rapport à la masse totale du ciment. Le dispersant peut être par exemple choisi parmi les polyphosphates de métaux alcalins ou les dérivés méthacrylates. Tous les dispersants connus sont envisageables, ioniques purs, (par exemple HMPNa), stérique pur, par exemple de type polyméthacrylate de sodium ou combiné. L'ajout d'un dispersant permet de mieux répartir les particules fines, de taille inférieure à 50 µm, et favorise ainsi la résistance mécanique du joint.

De préférence, le dispersant, ou « défloculant », est incorporé au ciment sous forme de poudre.

Outre les constituants mentionnés ci-dessus, le ciment selon l'invention peut également comporter un ou plusieurs additifs de mise en forme ou de frittage utilisés classiquement, dans les proportions bien connues de l'homme du métier. Comme exemples d'additifs utilisables, on peut citer, de façon non limitative :

- des liants temporaires organiques (c'est-à-dire éliminés en tout ou en partie lors du traitement thermique), tels que des résines, des dérivés de la cellulose ou de la lignone, comme la carboxyméthylcellulose, la dextrine, des polyvinyle alcools, etc.
- des agents de prise chimiques, tels que l'acide phosphorique, le monophosphate d'aluminium, etc. ;
- des promoteurs de frittage tels que le bioxyde de titane ou l'hydroxyde de magnésium ;
- des agents de mise en forme tels que les stéarates de magnésium ou de calcium.

Les additifs de mise en forme ou de frittage sont incorporés dans des proportions variables, mais suffisamment faibles pour ne pas modifier substantiellement les proportions massiques des différents constituants caractérisant le ciment ou le mortier selon l'invention.

Le mélange obtenu constitue un ciment désactivé selon l'invention et peut être conditionné et commercialisé. De préférence ce mélange contient au moins une partie des différents additifs en poudre nécessaires. Une partie de ces derniers peut cependant être ajoutée lors d'une étape ultérieure de préparation du mortier.

Dans cette dernière étape, de l'eau est classiquement ajoutée au mélange particulaire. De préférence on ajoute moins de 40%, et/ou au moins 10%, de préférence au moins 15%, d'eau, en pourcentages en masse par rapport à la masse minérale du ciment, hormis l'eau et une résine minérale éventuelle. De préférence, la résine est dissoute dans l'eau pour diminuer sa viscosité puis ce mélange est ajouté au mélange particulaire.

Un agent catalyseur de la résine peut être également ajouté pendant cette étape afin d'accélérer la prise en masse de la résine. Les agents catalyseurs, par exemple l'alcool furfurylique ou l'urée, sont adaptés à chaque type de résine et bien connus de l'homme du métier.

Le mélange humide est ensuite malaxé jusqu'à obtention d'un mortier pâteux sensiblement homogène. L'ajout d'eau provoque l'activation du ciment selon l'invention, c'est-à-dire engage son processus de prise en masse. Le mortier obtenu peut alors être interposé entre les blocs filtrants d'un corps filtrant ou en périphérie d'un corps filtrant.

Classiquement, après sa mise en place entre les blocs filtrants, le mortier est séché à une température de préférence comprise entre 100 et 200°C, de préférence sous air ou atmosphère contrôlée en humidité, de préférence de manière que l'humidité résiduelle reste comprise entre 0 et 20%. Classiquement la durée de séchage est comprise entre 15 minutes et 24 heures selon le format du joint.

Le mortier séché peut être alors durci thermiquement. Le traitement thermique conduit à la consolidation du mortier. Il consiste classiquement en une cuisson, de préférence sous atmosphère oxydante, de préférence à pression atmosphérique, à une température comprise entre 400 à 1200°C de manière à former un joint suffisamment résistant. L'opération de traitement thermique est bien connue de l'homme du métier. Elle s'accompagne généralement d'une diminution de la porosité et d'un retrait dimensionnel.

La durée de la cuisson, généralement comprise entre 1 et 20 heures environ de froid à froid, est variable en fonction des matériaux mais aussi de la taille et de la forme des joints réfractaires à fabriquer.

Selon la résine utilisée, le durcissement de la résine éventuelle peut s'effectuer à température ambiante, à la température de séchage de préférence, à la température de traitement thermique ou nécessiter une irradiation, par exemple aux ultraviolets, ou un chauffage complémentaire.

Le ciment selon l'invention s'est avéré non seulement adapté à la solidarisation de blocs filtrants d'un corps filtrant prévus pour la filtration des gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, mais également pour former le revêtement périphérique ou « coating » classiquement disposé sur la surface latérale périphérique des corps filtrants. L'invention concerne ainsi également l'utilisation d'un ciment selon l'invention pour constituer le revêtement périphérique latéral d'un corps filtrant, que celui-ci soit monobloc, c'est-à-dire non assemblé, ou au contraire constitué par assemblage d'une pluralité de blocs filtrants. L'invention concerne en particulier un corps filtrant comportant une pluralité de blocs filtrants solidarisés au moyen d'un joint obtenu à partir d'un ciment selon l'invention et dont la surface périphérique latérale est recouverte par un revêtement obtenu à partir du même ciment.

Les exemples suivants, rassemblés dans les tableaux 1 et 2, sont fournis à titre illustratif et non limitatif.

La préparation des mortiers testés est effectuée en malaxeur de type planétaire non intensif selon une procédure classique comportant :

- un malaxage à sec, pendant 2 minutes, des poudres et grains avec, le cas échéant, le dispersant, puis
- un ajout d'eau, avec éventuellement du liant (polysaccharide) et, le cas échéant du catalyseur, puis
- un malaxage pendant 10 minutes jusqu'à obtention d'une consistance suffisante pour une application comme mortier de jointoiement.

Les références 1, 2 et 3 (« Réf. 1 », « Réf 2 » et « Réf. 3 ») concernent des ciments selon la technique antérieure. La référence 2 correspond à un ciment fibreux selon l'exemple 1 de EP 0 816 065.

Les exemples 1 à 4 sont des ciments selon l'invention.

Les échantillons des mortiers décrits dans le tableau 1 ont été séchés à 120°C pendant 12h puis traités thermiquement à 800°C sous air (palier de 2 heures). La porosité ouverte a alors été mesurée conformément à la norme ISO5017.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur des échantillons de ciment séché à 120°C et réduits en poudre, laquelle a été précalcinée sous air à 750°C pendant 0,5h environ selon la pratique de préparation pour analyse chimique bien connue de l'homme de l'art. La teneur en SiC a été plus particulièrement mesurée par LECO.

La partie supérieure du tableau 1 fournit la composition des matières premières de base du mélange sec de différents ciments testés, en pourcentages en masse. Les « ajouts », et en particulier les teneurs de l'eau ajoutée pour activer ces ciments et de la résine, sont exprimés en pourcentages par rapport à la masse totale desdites matières premières.

Tableau 1

| | Réf.1 | Réf. 2 | Réf.3 | Ex. 1 | Ex .2 | Ex. 3 | Ex .4 | Ex .5 | Ex .6 | Ex7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Matières premières de base du mélange sec** | | | | | | | | | | |
| Poudre de SiC (diamètre médian : 0,3 µm) | non | 50 | non | non | non | non | non | non | non | non |
| Fibres silice-alumine Longueur < 100 µm <5% de shot | non | 38,5 | non | non | non | non | non | non | non | non |
| Silice colloïdale (à 30% de SiO2) | non | 11,5 | non | non | non | non | non | non | non | non |
| Mélange granulaire de carbure de silicium. Tailles comprises entre 0 à 0,5mm; teneur en SiC>98% | 80,0 | | 81,0 | 74,0 | 67,0 | 80 | 81,0 | 67,0 | 67,0 | 67,0 |
| Aluminate de calcium (CA270) | 5,0 | non | non | non | non | 5,0 | non | non | non | non |
| Sphères creuses Diamètre D50=120µm $AL_2O_3$=32% $SiO_2$=67% impuretés=1% environ | non | non | non | 8,0 | 24,0 | 5,5 | 5,5 | 24 | 24 | |
| Sphères creuses Diamètre D50=45µm $Al_2O_3$=32% $SiO_2$=67% impuretés=1% environ | | | | | | | | | | 24 |
| Alumine calcinée | 10,0 | non | 13,0 | 12,0 | 3,0 | 6,5 | 11,0 | 3 | 3 | 3 |
| Fumée de silice | 5,0 | non | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 3,0 | 2,5 | 6 | 6 | 6 |
| Total masse minérale | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ajouts | | | | | | | | | | |
| Résine époxy (poudre) | | | +0,2 | +0,2 | +0,2 | | +0,2 | +0,2 | +0,2 | +0,2 |
| Polysaccharide : dérivés de méthylcellulose en poudre | +0,5 | +0,5 | +0,2 | +0,2 | +0,4 | +0,5 | +0,2 | +0,4 | +0,4 | +0,4 |
| Défloculant /dispersant en poudre | non | non | +0,3 | +0,3 | +0,3 | non | +0,3 | +0,3 | +0,3 | +0,3 |
| Agent catalyseur de la résine (liquide) | non | non | +0,8 | +0,8 | +1,6 | non | +0,8 | +1,6 | +1,6 | +1,6 |
| Eau | +30 | +39 | +17,5 | +21 | +37 | +29,5 | +18,0 | +38 | +43 | +40 |

Tableau 1 (suite)

| Résultats des tests et des mesures | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Diamètre médian du mélange granulaire de carbure de Silicium | 70 | 0,3 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 25 | 3,5 | 25 |
| Ratio R (diamètre médian sphères creuses / diamètre médian poudre de SiC) | 0 | 0 | 0 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 1,7 | 4,8 | 35 | 1,8 |
| Porosité ouverte mesurée selon ISO5015 sur échantillon ciment traité thermiquement à 800°C /air | 41 | 38,0 | 40,7 | 40,8 | 42,0 | 43,2 | 42,4 | 45,1 | 53 | 47 |
| Résistance à l'oxydation 200°C/h -1450°C sur ciment traité thermiquement à 800°C/air gain de masse % | +2,5 | +4,9 | +1,9 | +1,6 | +1,6 | +2,3 | +1,7 | +2,0 | +4,5 | +1,8 |
| Composition sur calciné 750°C/0,5 h : | | | | | | | | | | |
| SiC | 78,0 | 57,0 | 79 | 72 | 65 | 78 | 79 | 64 | 63 | 64 |
| $Al_2O_3$ | 12,0 | 15,0 | 12,9 | 13,8 | 11,1 | 12,1 | 13,2 | 11,0 | 11,1 | 11,0 |
| $SiO_2$ | 7,5 | 25,0 | 7,1 | 13,0 | 22,8 | 7,4 | 6,9 | 23,7 | 24,6 | 23,7 |
| CaO | 1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | 1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |
| Autres espèces dont impuretés | 1,5 | <2,0 | 1,0 | <1,0 | <1,0 | 1,5 | < 1,0 | <1,0 | <1,0 | <1,0 |

Le tableau 1 résume également les résultats à différents tests de caractérisation de ciments prétraités selon le test d'oxydation à 1450°C sous air sur échantillon de ciment précuit à 800°C.

Le tableau 1 montre que les propriétés des matériaux traités thermiquement obtenus à partir de ciments ou de mortiers selon l'invention présentent, à compositions sensiblement identiques, une résistance à l'oxydation améliorée dès lors que des sphères creuses ont été ajoutées au mélange.

L'augmentation du rapport R limite cependant l'effet de l'ajout de sphères sur la résistance à l'oxydation, comme le montre l'exemple 6. De préférence, le rapport R est donc inférieur à 30.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits, fournis à titre illustratif et non limitatif.

En particulier, la présence d'argile ou de fibres céramiques n'est pas exclue. Le ciment selon l'invention peut également contenir des fibres hydrosolubles.

## REVENDICATIONS

1. Ciment destiné notamment à la solidarisation d'une pluralité de blocs filtrants d'un corps filtrant prévu pour la filtration de particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, ou à servir de revêtement périphérique pour un tel corps filtrant, ledit ciment comportant, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle,
   - entre 30 et 90 % de carbure de silicium (SiC),
   - au moins 3% de sphères creuses,

   au moins 80% en nombre desdites sphères creuses présentant une taille comprise entre 5 et 150 µm.

2. Ciment de jointoiement selon la revendication 1, lesdites sphères creuses comportant, en pourcentages massiques et pour un total d'au moins 99%, entre 20 et 99% de silice ($SiO_2$) et entre 1 et 80% d'alumine ($Al_2O_3$).

3. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant au moins 5% de dites sphères creuses, en pourcentage en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.

4. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes comportant une teneur en chaux (CaO) inférieure à 0,5 %, en pourcentage en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.

5. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le carbure de silicium est présent sous la forme de particules dont la taille médiane est inférieure à 200µm.

6. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes comportant au moins 0,05 % et/ou moins de 5% d'une résine thermodurcissable, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.

7. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes comportant plus de 60% en masse de carbure de silicium par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.

8. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes ne comportant pas de fibres céramiques.

9. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le carbure de silicium, l'alumine et la silice représentent au moins 95% en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.

10. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes comportant une teneur en eau de moins de 40%, en masse par rapport à la masse minérale, hormis l'eau et une résine minérale éventuelle.

11. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes comportant, hors sphères creuses, une teneur en carbure de silicium (SiC) comprise entre 30 % et 90 %, et/ou une teneur en alumine ($Al_2O_3$) comprise entre 1 et 50 %, et/ou une teneur en silice ($SiO_2$) comprise entre 1 et 50 %, en pourcentages en masse par rapport à la masse de la matière minérale, hormis l'eau éventuelle et une résine minérale éventuelle.

12. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes présentant un rapport (R) entre la taille médiane des sphères creuses et la taille médiane des particules de carbure de silicium supérieur à 0,1 et/ou inférieur à 30.

13. Ciment selon la revendication précédente, ledit rapport (R) étant supérieur à 0,2 et inférieur à 10.

14. Ciment selon la revendication précédente, ledit rapport (R) étant supérieur à 0,5 et inférieur à 2.

15. Ciment selon la revendication précédente, ledit rapport (R) étant compris entre 0,6 et 1,9.

16. Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, la taille médiane des sphères creuses étant comprise entre 80 et 160 µm et/ou la taille médiane des particules de carbure de silicium étant comprise entre 50 µm et 150 µm.

17. Ciment selon la revendication précédente, la taille médiane des sphères creuses étant comprise entre 100 et 140 µm et/ou la taille médiane des particules de carbure de silicium étant comprise entre 80 µm et 100 µm.

18.Ciment selon l'une quelconque des revendications précédentes, les sphères creuses pouvant être réparties suivant les deux fractions suivantes, pour un total de 100 % en masse :

- une première fraction représentant 70% en masse des sphères creuses et présentant une taille médiane supérieure à 110 µm et inférieure à 150 µm, et
- une deuxième fraction représentant 30% en masse des sphères creuses et présentant une taille médiane supérieure à 35 µm et inférieure à 55 µm.

19.Corps filtrant, notamment pour un filtre à particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, comportant une pluralité de blocs filtrants solidarisés au moyen d'au moins un joint intercalé entre lesdits blocs filtrants et conformé de manière à s'opposer au passage desdits gaz d'échappement entre lesdits blocs filtrants, caractérisé en ce que

le joint est obtenu par traitement thermique à partir d'un ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, et/ou

le corps filtrant comporte un revêtement périphérique (27') obtenu par traitement thermique à partir d'un ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

20.Corps filtrant monobloc, notamment pour un filtre à particules de gaz d'échappement d'un moteur à combustion interne d'un véhicule automobile, comportant un revêtement périphérique (27') obtenu par traitement thermique à partir d'un ciment selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

# 1/1

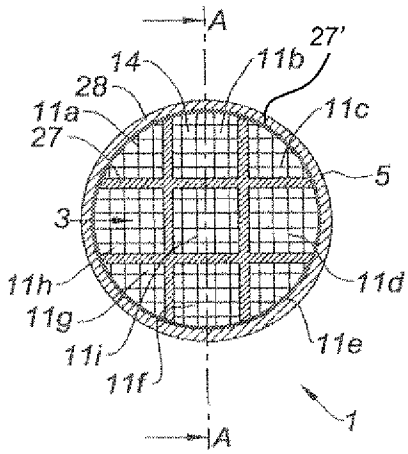
A
14
27'
11b
28
11a
11c
27
5
3
11h
11d
11g
11i
11e
11f
1
A

Fig. 1

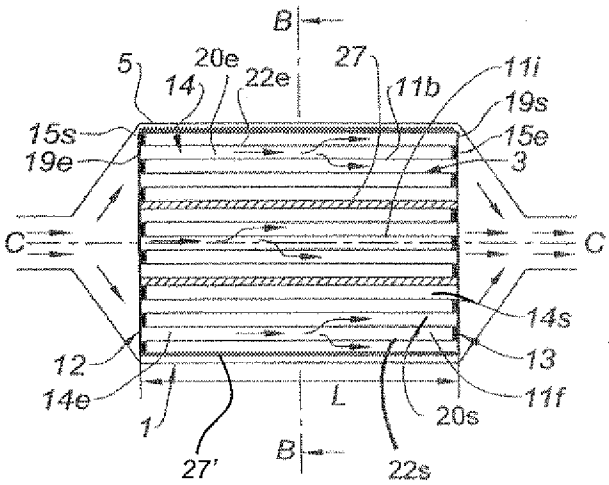
B
5
20e
14
22e
27
11b
11i
19s
15s
15e
19e
3
C
C
14s
12
13
14e
L
11f
1
20s
27'
B
22s

Fig. 2