

(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
16 janvier 2025 (16.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/012452 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C04B 35/18 (2006.01) C01B 33/26 (2006.01)
B28B 1/54 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/069898

(22) Date de dépôt international :

12 juillet 2024 (12.07.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2307540 13 juillet 2023 (13.07.2023) FR
202341047119 13 juillet 2023 (13.07.2023) IN

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR] ; 12, place de l'Iris, Tour Saint-Gobain, 92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs : CABODI, Isabelle ; SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 avenue Alphonse Jauffret, CS20224, 84306 CAVAILLON (FR). CITTI, Olivier ; SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 avenue Alphonse Jauffret, CS20224, 84306 CAVAILLON (FR). VESPA, Pierrick ; SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN, 550 avenue Alphonse Jauffret, CS20224, 84306 CAVAILLON (FR). S, Kumar Sathish ; SAINT-GOBAIN INDIA PVT. LTD., Research & Development, No. 1 FA, Phase II, "C" Block, Kanagam Road, Tharamani, Tamil Nadu 600 113 CHENNAI (IN). B, Kishore ; SAINT-GOBAIN INDIA PVT. LTD., Research & Development, No. 1 FA, Phase II, "C" Block, Kanagam Road, Tharamani, Tamil Nadu 600 113 CHENNAI (IN).

(74) Mandataire : CABINET NONY ; 11 rue Saint-Georges, 75009 PARIS (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: ANNEALING AGENT

(54) Titre : AGENT DE RECUISSON

(57) Abstract: The invention relates to a particulate mixture intended to be used as an annealing agent; - consisting of sintered ceramic particles having a porosity greater than 20%; - having a chemical composition such that, in weight percentages on the basis of the oxides: $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 > 70\%$, with $\text{SiO}_2 < 70\%$ oxides other than SiO_2 and Al_2O_3 : making up the remainder to 100%; and - having a particle size distribution such that $D_{90} < 5$ millimeters and $D_{10} > 0.5$ millimeters, wherein D_{10} and D_{90} represent the particle sizes corresponding to the percentages that are equal to 10% and 90% by volume, respectively, on the particle size distribution curve of the particulate mixture, the particle sizes being classified in ascending order.

(57) Abrégé : L'invention concerne un mélange particulaire destiné à servir d'agent de recuisson, - constitué de particules céramiques frittées présentant une porosité supérieure à 20%, - présentant une composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes : $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 > 70\%$, avec $\text{SiO}_2 < 70\%$ oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : complément à 100%; et - présentant une distribution de la taille des particules telle que $D_{90} < 5$ millimètres et $D_{10} > 0,5$ millimètres, D_{10} et D_{90} désignant les tailles de particules correspondant aux pourcentages égaux respectivement à 10% et 90%, en volume, sur la courbe de distribution de la taille des particules du mélange particulaire respectivement, lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant.

WO 2025/012452 A1

Description**Titre : AGENT DE RECUISSON****Domaine technique**

5 L'invention concerne un agent de recuisson et un procédé de recuisson, notamment pour la fabrication de blocs réfractaires fondus.

Art antérieur

Les produits réfractaires sont utilisés dans diverses industries, notamment pour la fabrication de fours, en particulier sous forme de blocs pour la fabrication de fours de fusion de verre. Parmi les blocs réfractaires, on distingue les blocs fondus et les blocs frittés.

- 10 Les blocs fondus, souvent appelés « électrofondus » ou « fondus et coulés », sont obtenus par fusion d'un mélange de matières premières appropriées dans un four à arc électrique ou par toute autre technique adaptée. La matière en fusion est ensuite classiquement coulée dans un moule, classiquement à base de sable, entouré par un agent de recuisson particulière disposé dans une caisse. De l'agent de recuisson est ensuite ajouté de manière à recouvrir le moule.
- 15 Le refroidissement conduit à la solidification de la matière en fusion, qui se transforme en un bloc. Cette procédure de refroidissement est classiquement appelée « recuisson » (« annealing » en anglais).

L'agent de recuisson a pour fonction de limiter la vitesse de refroidissement afin de réduire le risque de fissuration du bloc fabriqué. Il doit également résister mécaniquement pour
20 contribuer au maintien du moule, et donc du bloc, et ainsi limiter les déformations. Il est connu d'utiliser, comme agent de recuisson, une poudre d'alumine, du sable, des billes creuses, des grains de chamotte ou un de leurs mélanges. Des agents de recuisson sont par exemple décrits dans FR2481691A1.

Il existe désormais un besoin pour un agent de recuisson avec un impact environnemental
25 réduit.

Un but de l'invention est de répondre, au moins partiellement, à ce besoin.

Résumé de l'invention

L'invention propose un mélange particulière destiné à servir d'agent de recuisson,
- constitué de particules céramiques frittées présentant une porosité supérieure à 20% et une
30 composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 > 70\%$, avec $\text{SiO}_2 < 70\%$

oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 (ou « autres espèces ») : complément à 100% ;

et

- présentant une distribution de la taille des particules telle que $D_{90} < 5$ millimètres et

- 5 $D_{10} > 0,5$ millimètres, D_{10} et D_{90} désignant les tailles de particules correspondant aux pourcentages égaux respectivement à 10% et 90%, en volume, sur la courbe de distribution de la taille des particules du mélange particulaire respectivement, lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant.

- 10 Les inventeurs ont constaté que cette combinaison de caractéristiques conduit à une conductivité thermique effective remarquable à plus de 1000°C, plus de 1100°C, plus de 1200°C, ou plus de 1300°C, cette conductivité thermique effective étant tout à fait différente de la conductivité thermique effective à température ambiante.

De préférence, le mélange particulaire présente une densité supérieure à 0,6, de préférence supérieure à 0,7 et/ou inférieure à 1,5.

- 15 De préférence, les particules présentent une porosité ouverte telle que le diamètre médian des pores ouverts est inférieur ou égal à un dixième du D_{10} de la distribution de la taille des particules.

Les particules sont de préférence des billes, de préférence des billes pleines, de préférence avec une porosité microdispersée.

- 20 La sphéricité et la forme de billes permettent avantageusement un bon écoulement et agencement optimal des particules lorsque le mélange particulaire est versé pour constituer un agent de cuisson.

- 25 De telles caractéristiques de densité et de distribution de la taille des particules correspondent à un volume et à une distribution spatiale des interstices entre les particules. Les inventeurs ont constaté que cette combinaison améliore les résultats obtenus, et en particulier la conductivité thermique effective à haute température, en particulier à 1300°C.

Un mélange particulaire selon l'invention peut encore comporter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- 30 - le mélange particulaire présente une sphéricité moyenne supérieure à 0,85 et/ou une densité supérieure à 0,7 et inférieure à 1,5, de préférence supérieure à 1,0 et inférieure à 1,3 ;
- $D_{90}-D_{10} < 4$ millimètres, de préférence $D_{90}-D_{10} < 3$ millimètres, de préférence $D_{90}-D_{10} < 2$

millimètres ;

- D_{90} est inférieur à 3 millimètres et/ou D_{10} est supérieur à 0,7 millimètre, et/ou D_{50} est compris entre 1,0 et 2,5 millimètres ;

- 5 - le mélange particulaire présente une teneur totale en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ supérieure à 80%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes., de préférence une composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

SiO_2 : 25% - 70% ;

Al_2O_3 : 25% - 70% ;

oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : $\leq 15\%$.

- 10 Le diamètre médian des pores ouverts P_{50} est de préférence inférieur ou égal à $D_{10}/10$, de préférence $P_{50} \leq D_{10}/20$. Cette caractéristique traduit une porosité bien répartie dans les particules, ce qui permet de limiter le transfert de chaleur et de présenter une bonne résistance à la compaction.

L'invention concerne aussi un dispositif de recuisson comportant

- 15 - un moule destiné à recevoir une matière réfractaire en fusion ; et
- un mélange particulaire selon l'invention disposé de manière à être en contact avec le moule, de préférence de manière à entourer les faces latérales du moule, sur plus de 50%, de préférence sur plus de 80%, de préférence sur plus de 90% de leur hauteur, de préférence sur toute leur hauteur, de préférence de manière à recouvrir complètement le moule.

- 20 L'invention concerne aussi un procédé de recuisson comportant les étapes suivantes :

a) préparation d'un dispositif de recuisson comportant

- un moule destiné à recevoir une matière réfractaire en fusion ; et

- un mélange particulaire ou « mélange particulaire initial » disposé de manière à être en contact avec le moule, de préférence de manière à entourer les faces latérales du moule, sur plus de 50%, de préférence sur plus de 80%, de préférence sur plus de 90% de leur hauteur, de préférence sur toute la hauteur desdites faces latérales, le moule pouvant en particulier être à base de sable ;

- 25 b) versement, dans le moule, de la matière en fusion à une température supérieure à 1200°C ;
c) refroidissement de la matière en fusion jusqu'à une température inférieure à 100°C, de manière à obtenir un produit réfractaire fondu, classiquement sous la forme d'un bloc ;
30 le mélange particulaire initial étant conforme à l'invention.

Optionnellement, le mélange particulaire est vibré entre l'étape a) et l'étape b).

Optionnellement, du mélange particulaire initial est ajouté entre l'étape b) et l'étape c) de manière à recouvrir le moule et la matière en fusion en cours de solidification.

Le mélange particulaire sert à la fois de matériau calorifuge, mais également de matériau de soutien au moule.

5 L'invention concerne également un procédé de recyclage comportant, après lesdites étapes a) à c), l'étape suivante :

d) récupération puis sélection granulométrique du mélange particulaire initial de manière à obtenir un mélange particulaire final présentant une distribution de la taille des particules telle que $D_{90} < 5$ millimètres et $D_{10} > 0,5$ millimètre, puis utilisation du mélange particulaire final comme agent de recuisson, de préférence dans un procédé de recuisson selon l'invention.

La sélection granulométrique peut être réalisée par tout moyen conventionnel, par exemple au moyen de tamis.

15 Comme cela apparaîtra plus en détail dans la suite de la description, le mélange particulaire initial récupéré est manipulable sans risque particulier et peut être réutilisé sans autre opération qu'une simple sélection granulométrique, par exemple par tamisage. Cette capacité de recyclage limite l'impact environnemental et les coûts. Des essais ont montré qu'il a sensiblement la même efficacité que le mélange particulaire initial.

20 Par ailleurs, la faible friabilité d'un mélange particulaire selon l'invention permet de ne générer que très peu de particules fines lors de l'utilisation du mélange particulaire comme agent de recuisson et limite donc les problèmes de poussières lors de la manipulation de l'agent de recuisson. La sélection granulométrique conduit donc surtout à écarter les débris du moule (essentiellement des grains de sable de taille inférieure à 0,5 millimètre et/ou des débris de taille supérieure à 5 millimètres) qui peuvent se trouver mélangés à l'agent de recuisson. La quantité d'agent de recuisson reste ainsi sensiblement constante lors du recyclage.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un produit réfractaire fondu, ledit procédé comportant la mise en œuvre d'un procédé de recuisson ou de recyclage selon l'invention.

30 **Définitions**

Un « bloc » est un objet dont au moins une dimension, de préférence chaque dimension, est supérieure à 5 cm, de préférence supérieure à 10 cm, de préférence supérieure à 20 cm, et de préférence inférieure à 100 cm.

5 Sauf mention contraire, les pourcentages utilisés pour définir une composition sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes.

Une teneur totale de plusieurs oxydes, par exemple $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, n'implique pas que chacun desdits oxydes soit présent, même si, dans un mode de réalisation, chacun desdits oxydes est présent.

10 Lorsqu'il est fait référence à la zircone ou à ZrO_2 , il y a lieu de comprendre ($\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$), avec $\text{HfO}_2 < 5\%$, de préférence $\text{HfO}_2 < 3\%$, de préférence $\text{HfO}_2 < 2\%$. En effet, un peu de HfO_2 , chimiquement indissociable de ZrO_2 et présentant des propriétés semblables, est toujours naturellement présent dans les sources de zircone. L'oxyde d'hafnium n'est alors pas considéré comme une impureté.

15 Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits involontairement et nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés. De préférence la quantité massique des impuretés est inférieure à 2%, inférieure à 1%, inférieure à 0,5%, de préférence sensiblement nulle.

20 On appelle « percentiles » 10 (noté D_{10}), 50 (noté D_{50}) et 90 (noté D_{90}) du mélange particulière, les tailles de particules correspondant aux pourcentages égaux respectivement à 10%, 50% et 90%, en volume, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles des particules du mélange particulière (ou « courbe de distribution de la taille des particules ») respectivement, lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant. Selon cette définition, 90% en volume des particules du mélange particulière ont ainsi une
25 taille supérieure ou égale à D_{90} et 10% des particules, en volume, présentent une taille inférieure à D_{10} .

Les percentiles peuvent être déterminés à partir d'une distribution de la taille des particules réalisée à l'aide d'un granulomètre laser.

Le percentile cinquante est appelé « taille médiane » du mélange particulière.

30 Le diamètre médian des pores ouverts P_{50} est le diamètre de pore qui partage, en volume, la population des pores ouverts en deux groupes : un groupe représentant 50% du volume

poreux ouvert et dont les pores ouverts présentent un diamètre inférieur au diamètre médian et un autre groupe représentant 50% du volume poreux ouvert et dont les pores ouverts présentent un diamètre supérieur ou égal au dit diamètre médian. La distribution des diamètres des pores ouverts est classiquement déterminée par porosimétrie au mercure.

- 5 Le diamètre médian des pores ouverts est de préférence inférieur à 200 microns, de préférence inférieur à 150 microns, de préférence inférieur à 100 microns.

La porosité est la somme de la porosité ouverte et de la porosité fermée.

- 10 La porosité d'une particule est classiquement dite « dispersée » lorsqu'elle est répartie de manière sensiblement uniforme dans la particule. En particulier, une particule présentant une porosité dispersée ne comporte pas de cavité centrale, comme une bille creuse.

- De préférence, le diamètre médian des pores ouverts est inférieur ou égal à un dixième, voire un vingtième, voire un cinquantième, voire un centième du D_{10} de la distribution de la taille des particules et/ou inférieur à 200 microns, de préférence inférieur à 150 microns, de préférence inférieur à 100 microns. De préférence, ces pores, dits « micropores », sont
15 dispersés dans la masse de la particule considérée. Les pores sont donc répartis dans toute la particule, contrairement à des billes creuses.

La sphéricité SPHT d'une particule est égale au rapport $4.\pi.A/U^2$ où A est la surface de la projection de la particule et U la circonférence de la projection de la particule.

Une bille est une particule présentant une sphéricité supérieure à 0,60.

- 20 Un « précurseur » d'un constituant d'un mélange particulaire est une matière première qui se transforme en ledit constituant lors de la fabrication du mélange réfractaire.

Il faut interpréter les verbes "comprendre " ou "comporter " ou "présenter " de manière non restrictive, sauf indication contraire.

Description détaillée

- 25 *Procédé de fabrication du mélange particulaire*

Pour fabriquer un mélange particulaire selon l'invention, on peut par exemple procéder suivant un procédé comportant les étapes suivantes :

- i) préparation d'une charge de départ comportant des constituants des particules céramiques du mélange particulaire à fabriquer et/ou des précurseurs de ces constituants ;

- ii) mise en forme de ladite charge de départ pour obtenir une préforme ;
- iii) frittage de ladite préforme de manière à obtenir des particules céramiques frittées.

A l'étape i), des poudres de constituants et/ou de précurseurs sont mélangées de manière à constituer un mélange sensiblement homogène. L'homme du métier sait ajuster la composition de la charge de départ de manière à obtenir, à l'issue de l'étape iii), des particules présentant la composition souhaitée.

La charge de départ peut classiquement comporter, en plus des matières premières céramiques,

- un additif pouvant en particulier être choisi dans le groupe constitué par : les solvants, de préférence de l'eau, les plastifiants comme le polyéthylène glycol (ou « PEG ») ou l'alcool polyvinylique (ou « APV »), les liants dont les liants temporaires organiques tels que des résines, les lignosulfonates, la carboxyméthylcellulose ou la dextrine, les défloculants, tels que des polyphosphates de métaux alcalins, des polyacrylates de métaux alcalins, des polycarboxylates et les mélanges de ces produits dont la quantité est adaptée à la méthode de mise en forme de l'étape ii) ; de préférence, l'additif de mise en forme est choisi dans le groupe constitué par les plastifiants ;
- un agent porogène, dont la nature et la quantité sont adaptées aux caractéristiques des particules céramiques attendues à l'issue de l'étape iii) ; l'agent porogène peut notamment être choisi parmi la sciure de bois, balle de riz, poudre de charbon ou des coquilles de noix.

A l'étape ii), tout procédé conventionnel de mise en forme connu pour la fabrication de particules céramiques poreuses peut être mis en œuvre. Parmi ces procédés, on peut citer par exemple les procédés de granulation, mettant par exemple en œuvre des granulateurs, en particulier des granulateurs de type malaxeur intensif des granulateurs à lit fluidisé ou des disques de granulation.

La mise en forme peut en particulier résulter d'un procédé de granulation, en particulier mettant en œuvre un malaxeur intensif.

A l'étape iii), la préforme est frittée, de préférence sous air, de préférence à pression atmosphérique et à une température comprise entre 1200°C et 1500°C, de préférence supérieure à 1250°C et/ou inférieure à 1450°C.

Pour obtenir la porosité souhaitée, l'homme du métier sait ajuster la taille des particules des matières premières, la quantité d'agent porogène, l'opération de mise en forme et les conditions de frittage.

Mélange particulaire

- 5 De préférence, plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95%, de préférence plus de 97% en masse des particules céramiques du mélange particulaire présentent chacune une sphéricité supérieure à 0,60, de préférence supérieure à 0,70, de préférence supérieure à 0,80, de préférence supérieure à 0,85, de préférence supérieure à 0,90, de préférence supérieure à 0,92, de préférence supérieure à 0,94, de préférence supérieure à 0,95.

La sphéricité moyenne du mélange particulaire est de préférence supérieure à 0,80, de préférence supérieure à 0,85, de préférence supérieure à 0,90, de préférence supérieure à 0,92, de préférence supérieure à 0,94, de préférence supérieure à 0,95, de préférence supérieure à 0,97, de préférence supérieure à 0,98.

- 15 La coulabilité des particules et l'agencement des particules lors du versement du mélange particulaire dans la caisse contenant le moule en sont améliorés. La forme sensiblement sphérique des particules favorise également l'homogénéité de la distribution spatiale des interstices entre les particules, des dimensions réduites de ces interstices ainsi que l'uniformité des dimensions de ces interstices. Elle permet de limiter le transfert de chaleur.
- 20 Les particules du mélange particulaire peuvent en particulier présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :
- une porosité supérieure à 25%, de préférence supérieure à 30%, de préférence supérieure à 35% et/ou inférieure à 60%, de préférence inférieure à 55%, voire inférieure à 50%, voire inférieure à 45%, voire inférieure à 40% ;
 - 25 - une porosité fermée inférieure à 10%, voire inférieure à 8%, voire inférieure à 5%, voire inférieure à 3% ;
 - une surface sensiblement lisse ;
 - une teneur massique totale en oxydes supérieure à 90%, de préférence supérieure à de 95%, de préférence supérieure à de 99% ;
 - 30 - une teneur massique totale en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ supérieure à 80%, de préférence supérieure à 85,0%, de préférence supérieure à 90,0%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes ;
 - une teneur massique en SiO_2 inférieure à 68,0%, de préférence inférieure à 66,0%, de

- préférence inférieure à 65,0%, de préférence inférieure à 60,0%, de préférence inférieure à 55,0%, de préférence inférieure à 45,0%, de préférence inférieure à 40,0% et/ou supérieure à 5,0%, de préférence supérieure à 10,0%, de préférence supérieure à 14,0%, de préférence supérieure à 18,0%, de préférence supérieure à 20,0%, de préférence supérieure à 25,0%, de
- 5 préférence supérieure à 28,0% ;
- une teneur massique en Al_2O_3 inférieure à 70,0%, de préférence inférieure à 65,0%, de préférence inférieure à 50,0%, de préférence inférieure à 48,0%, de préférence inférieure à 45,0%, de préférence inférieure à 43,5%, de préférence inférieure à 43,0%, de préférence inférieure à 42,0% ; selon un mode de réalisation particulier, une teneur massique en Al_2O_3
- 10 inférieure à 40,0%, de préférence inférieure à 35,0%, de préférence inférieure à 32,0%, de préférence inférieure à 30,0%, de préférence inférieure à 29,0% ;
- une teneur massique en Al_2O_3 supérieure à 20,0%, de préférence supérieure à 24,0%, de préférence supérieure à 26,0% ; selon un mode de réalisation particulier, une teneur massique en Al_2O_3 supérieure à 40,0%, de préférence supérieure à 42,0% ;
- 15 - une teneur massique totale des « autres espèces » inférieure à 25,0%, de préférence inférieure à 20,0%, de préférence inférieure à 15,0%, de préférence inférieure à 10,0%, de préférence inférieure à 5,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 1,0% ;
- une teneur massique en $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ inférieure à 20,0%, de préférence inférieure à 15,0%,
- 20 de préférence inférieure à 10,0%, de préférence inférieure à 5,0%, de préférence inférieure à 2,0% ;
- une teneur massique en $\text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1,0%, de préférence supérieure à 1,5%, de préférence supérieure à 2,0% ;
- 25 - une teneur massique en oxyde de fer et en oxyde de titane $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ inférieure à 5,0%, de préférence inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0% ;
- une teneur massique en oxyde de calcium, en oxyde de baryum, en oxyde de strontium et en oxyde de magnésium, $\text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{MgO}$, inférieure à 5,0%, de préférence inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence
- 30 inférieure à 1,5% ;
- une teneur massique en oxyde de magnésium, MgO , inférieure à 5,0%, de préférence inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5% ;

- une teneur massique en oxyde de sodium et en oxyde de potassium $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ inférieure à 4,0%, de préférence inférieure à 3,0%, de préférence inférieure à 2,0%, de préférence inférieure à 1,5% ;

- une composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :

SiO_2 : 25% - 70% ;

Al_2O_3 : 25% - 70% ;

oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : $\leq 15\%$;

ou telle que

SiO_2 : 25% - 55% ;

Al_2O_3 : 40% - 70% ;

oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : $\leq 15\%$;

ou telle que

SiO_2 : 40% - 70% ;

Al_2O_3 : 25% - 60% ;

oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : $\leq 15\%$;

ou telle que

SiO_2 : 63% - 68% ;

Al_2O_3 : 27% - 32% ;

oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : $\leq 9\%$;

les oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 étant de préférence Fe_2O_3 , en une

teneur massique de préférence comprise entre 3 et 5%, K_2O , en une teneur massique de préférence comprise entre 2 et 3%, et Na_2O , en une teneur massique de préférence inférieure à 1% ;

- pour une espèce autre que SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , CaO , BaO , SrO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 et TiO_2 , de préférence pour espèce quelconque autre que SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , CaO , BaO , SrO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 et TiO_2 , une teneur massique inférieure à 1,0 %, de préférence inférieure à 0,7 %, de préférence inférieure à 0,5 %, de préférence inférieure à 0,2 % ;

- une micro dispersion des pores ouverts, de préférence de l'ensemble des pores, dont le diamètre est inférieur à 200 microns, de préférence inférieur à 150 microns, de préférence inférieur à 100 microns, de préférence inférieur à 50 microns, de préférence inférieur à 25 microns, de préférence inférieur à 20 microns, de préférence inférieur à 15 microns.

De préférence, les espèces autres que SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , CaO , BaO , SrO , MgO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 et TiO_2 , ne sont constituées que par des impuretés.

Dans un mode de réalisation, pour plus de 90%, plus de 95%, de préférence sensiblement 100% de leur masse, les oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 sont constitués d'un ou plusieurs oxyde(s) choisi(s) dans le groupe formé par Fe_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , MgO , P_2O_5 , Na_2O , ZrO_2 , Cr_2O_3 , MnO et SrO , de préférence choisi(s) dans le groupe formé par Fe_2O_3 , K_2O , CaO . Dans un mode de réalisation, pour plus de 90%, plus de 95%, de préférence sensiblement 100% de leur masse, les oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 sont constitués de Fe_2O_3 .

- 10 Dans un mode de réalisation, Al_2O_3 et SiO_2 sont sous la forme de mullite et de silice, pour plus de 90%, plus de 95%, de préférence sensiblement 100% de leur masse.

Le mélange particulaire peut en particulier présenter une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles suivantes :

- 15 - une distribution de la taille des particules telle que le D_{90} est inférieur à 4,5 millimètres, de préférence inférieur à 4,0 millimètres, de préférence inférieur à 3,5 millimètres, de préférence inférieur à 3,0 millimètres, de préférence inférieur à 2,8 millimètres, et/ou supérieur à 2,5 millimètres ;
- une distribution de la taille des particules telle que la taille médiane D_{50} est supérieure à 1,0 millimètre, de préférence supérieure à 1,2 millimètre, de préférence supérieure à 1,3 millimètres, de préférence supérieure à 1,5 millimètres, de préférence supérieure à 1,8 millimètres, de préférence supérieure à 2,0 millimètres et/ou inférieure à 3,0 millimètres, de préférence inférieure à 2,5 millimètres, de préférence inférieure à 2,2 millimètres ;
- 20 - une distribution de la taille des particules telle que le D_{10} est supérieur à 0,6 millimètre, de préférence supérieur à 0,7 millimètre, de préférence supérieur à 0,8 millimètres, de préférence supérieur à 1,0 millimètre, et/ou inférieur à 1,6 millimètres, de préférence inférieur à 1,4 millimètres ;
- une distribution de la taille des particules telle que la différence $D_{90} - D_{10}$ est inférieure à inférieure à 3,5 millimètres, de préférence inférieure à 3,0 millimètres, de préférence inférieure à 2,8 millimètres, de préférence inférieure à 2,5 millimètres, de préférence inférieure à 2,0 millimètres, de préférence inférieure à 1,5 millimètres ;
- 30 - une composition chimique présentant une ou plusieurs des caractéristiques relatives à la composition des particules céramiques mentionnées ci-dessus ;

- une densité supérieure à 0,6, de préférence supérieure à 0,65, de préférence supérieure à 0,7, de préférence supérieure à 0,75, de préférence supérieure à 0,8, et/ou inférieure à 1,5, inférieure à 1,4, inférieure à 1,3, inférieure à 1,2 ;

5 - une conductivité thermique effective inférieure à 1,0 W/(m.K), de préférence inférieure à 0,9 W/(m.K), de préférence inférieure à 0,8 W/(m.K) à 1300°C ;

- un coefficient de contraction inférieur à 5,0 %, de préférence inférieur à 4,0 %, de préférence inférieur à 3,0 %, de préférence inférieur à 2,5 % à 5 MPa, de préférence inférieur à 2,0 % sous une pression de 5 MPa.

10 De préférence, le mélange particulaire est constitué d'une seule population de particules céramiques, c'est-à-dire que toutes les particules présentent sensiblement la même composition et que la distribution de la taille des particules présente un pic principal, dont l'amplitude est au moins 5 fois ou 10 fois supérieure à celle des autres pics (distribution unimodale). Il peut être ainsi plus facilement recyclé.

Exemples

15 Les exemples non limitatifs suivants sont donnés dans le but d'illustrer l'invention.

Protocoles de mesure

La **composition chimique** des mélanges particulaires a été déterminée par fluorescence aux rayons X.

20 La **distribution de la taille des particules** a été classiquement réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Camsizer XT commercialisé par la société Horiba, selon sur la norme ISO 13322-2.

La **sphéricité** moyenne est mesurée sur un lot de particules à l'aide d'un Camsizer XT commercialisé par la société Horiba.

25 La **porosité** ouverte et le diamètre médian de pores ouverts des particules P_{50} sont déterminés, de manière connue, par porosimétrie au mercure, selon la norme ISO 15901-1.2005 part 1.

Des mesures par pycnométrie hélium ont montré que, pour l'exemple 3, la porosité fermée des particules est inférieure à 5%.

30 La **densité** est la densité en vrac évaluée par le rapport de la masse d'un échantillon de mélange particulaire divisée par le volume occupé par cet échantillon.

Conductivité thermique effective. On utilise un four cylindrique comportant une cuve métallique refroidie à l'eau et équipé d'un élément chauffant central, cylindrique et en graphite. L'élément chauffant est protégé par un tube en alumine frittée. Le volume utile du four est ainsi une couronne cylindrique de 125 millimètres de largeur et 400 millimètres de hauteur. Le volume utile est rempli par un échantillon du mélange particulaire à tester, entre deux couches d'un isolant fibreux afin d'imposer un écoulement radial au flux thermique (« flux radial »). La puissance de l'élément chauffant est de 20 kVA, ce qui permet d'atteindre 1600°C à la surface du tube d'alumine. Le flux radial est mesuré à l'aide de deux fluxmètres installés sur la surface externe du volume utile, de façon diamétralement opposée et à mi-hauteur du volume utile. Les gradients thermiques sont mesurés à l'aide de thermocouples. L'essai comporte une phase de montée en température à une vitesse de 100°C par heure, puis des paliers de 10 heures tous les 200°C, entre 400°C et 1200°C, puis un palier de 10 heures à 1300°C. Le test permet d'évaluer la performance de l'agent de cuisson en service, c'est-à-dire à des températures supérieures à 1000°C telles que rencontrées au début d'une étape de cuisson et en tenant compte de l'ensemble des phénomènes (conduction au travers de la matière, convection dans les porosités des particules et dans les interstices entre les particules et rayonnement). La valeur de conductivité thermique effective à 400°C (Lambda E. @400) à 1300°C (Lambda E. @1300) sont reportées dans le tableau.

Test de compaction. Un échantillon du mélange particulaire à tester est versé dans un tube cylindrique de 25 millimètres de diamètre sur une hauteur d'au moins 10 centimètres, puis vibré 30 secondes à 60 Hz à une amplitude d'environ 300 microns sur une table vibrante. L'échantillon reçoit ensuite la pression d'un piston de 25 millimètres de diamètre se déplaçant à une vitesse constante de 10 millimètres par minute. Des capteurs de force sont disposés de part et d'autre du piston. On applique une force allant jusqu'à 60 k sur le piston et on note « C » le coefficient de contraction égal à la course du piston, donné en pourcentage par rapport à la hauteur initiale de l'échantillon, entre la position correspondant à une contrainte de 0,5 MPa (valeur C@0,5MPa dans le tableau ci-dessous) ou 5 MPa (valeur C@5MPa dans le tableau ci-dessous) et la position correspondant à une contrainte d'une atmosphère (0,1 MPa).

Test de friabilité. Pour déterminer la capacité d'un mélange particulaire à être recyclé, un échantillon constitué de 600 grammes (Mi) de mélange particulaire est introduit dans un cylindre de 80 millimètres de diamètre. Le cylindre est mis en rotation à 80 tours par minute

pendant 4 heures. Au début du test et à la fin de chaque heure de test, la fraction de particules inférieure à 1 millimètre est retirée (à l'aide d'un tamis). A l'issue du test, l'échantillon est tamisé et on mesure la masse M_f de particules restant sur le tamis, c'est-à-dire dont la taille est supérieure à 1 millimètre. La friabilité (F dans le tableau ci-dessous) est donnée par la

5 formule $(M_i - M_f)/M_i$, en pourcentage.

Mélanges particulaires testés

Le mélange particulaire de l'exemple 1 est constitué de particules de chamotte (grog).

Le mélange particulaire de l'exemple 2 est du sable commercialisé par la société TADA.

Les mélanges particuliers des exemples 3 et 4 ont été obtenus par granulation classique

10 (mélange des matières premières céramiques avec des liants PEG et PVA et un ou plusieurs agent(s) porogène(s) (balle de riz et/ou noir de carbone et/ou amidon), granulation dans un granulateur intensif, puis séchage à 70-80°C et frittage à 1200-1300°C).

Les exemples 1 et 2 sont destinés à servir de bases de comparaison pour les exemples 3 et 4 selon l'invention.

15 Résultats

Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant.

[Tableau 1]

	1*	2*	3	4	5
SiO ₂ (%)	71,8	96,8	63,8	60,1	67,1
Al ₂ O ₃ (%)	20,2	1,7	27,3	28,6	27,6
K ₂ O (%)	2,8	0,9	2,1	0,6	0,6
Fe ₂ O ₃ (%)	1,2	0,1	1,3	1,3	1,2
MgO (%)	0,6	/	0,6	2,6	0,5
CaO (%)	1,2	/	1,1	0,5	0,5
TiO ₂ (%)	1,1	/	1,0	0,7	2,1
Autres (%)	1,1	0,5	2,8	5,6	0,4
D ₁₀ (mm)	6,0	0,1	1,5	0,8	2,2
D ₅₀ (mm)	9,7	0,4	2,1	1,4	2,9
D ₉₀ (mm)	17	0,7	2,5	2,5	3,3
D ₉₀ - D ₁₀ (mm)	11	0,6	1,0	1,7	1,1
Sphéricité moyenne	0,70	0,84	0,96	0,89	0,95
Porosité ouverte (%)	44	< 5	21	47	37
P ₅₀ des pores ouverts (µm)	19	ND	0,8	14	3,1
D ₁₀ des particules / P ₅₀	316	ND	1875	57	710
Densité (g/cm ³)	0,6	1,6	1,2	0,6	0,9
Lambda E. @400 (W/(m.K))	0,20	0,30	0,17	0,20	0,09

Lambda E. @1300 (W/(m.K))	1,20	1,00	0,60	0,64	0,33
C@0,5MPa (%)	0,6	ND	0,1	0,4	0,1
C@5MPa (%)	2,5	ND	0,2	2,4	0,7
F (%)	41	ND	< 1	ND	< 1

* : exemple hors invention

ND : Non Déterminé

De manière inattendue, les exemples montrent que des mélanges particuliers présentant des conductivités thermiques effectives similaires à 400°C peuvent présenter des conductivités thermiques effectives très différentes à 1300°C. Ces tests à haute température mettent
5 clairement en évidence les performances remarquables des mélanges particuliers selon l'invention.

En particulier, les différents exemples semblent équivalents à 400°C (ou à des températures inférieures) et les inventeurs ont découvert que l'invention permet d'atteindre une nouvelle
10 gamme de conductivités thermiques effectives à 1300°C. Il en résulte un meilleur contrôle de la cuisson et donc une moindre génération de contraintes, en particulier au début de l'opération de cuisson, lorsque la température de la matière en fusion est encore très élevée. C'est ce qui expliquerait l'absence de fentes sur les blocs recuits avec les agents de cuisson selon l'invention.

La taille des particules céramiques, leur distribution (en particulier une distribution resserrée caractérisée par un $D_{90} - D_{10} < 4,0$ millimètres, voire $D_{90} - D_{10} < 3,0$ millimètres, de préférence $D_{90} - D_{10} < 2,0$ millimètres), leur forme sphérique, leur porosité ainsi que la densité du mélange particulier pourraient permettre, en service, d'éviter la présence de
15 larges régions remplies d'air, que ce soit à l'intérieur des particules céramiques (pores) ou entre elles (interstices entre les particules) dans le mélange particulier, et ainsi de limiter les phénomènes de convection, de rayonnement inter-particulaire et de conduction. Il en résulte une effusivité thermique et une conductivité thermique effective telles que les blocs ne
20 présentent pas ou que peu de fentes à l'issue de l'opération de cuisson.

Les résultats montrent également l'avantage associé à la sphéricité des particules. De préférence, la sphéricité moyenne est supérieure à 0,90, de préférence supérieure à 0,95. L'écoulement et donc la manipulation du mélange particulier est facilitée.

On constate également que le mélange particulier présente une résistance à la compaction équivalente, de préférence améliorée, en particulier lorsque la densité est supérieure à 0,8, de

préférence supérieure à 0,9, de préférence supérieure à 1,0. Son utilisation comme agent de recuisson permet donc de limiter la déformation du moule et donc du bloc, et ainsi de réduire les besoins d'usinage du bloc fondu obtenu. La bonne résistance à la compaction permet également de limiter la production de particules fines. Le test de friabilité montre également un avantage remarquable pour les produits de l'invention : la manipulation d'un mélange particulaire selon l'invention conduit à une bien moindre génération de particules fines, ou « poussières », ce qui limite les risques lors des opérations de chargement ou de déchargement dans la caisse, de transport ou de tamisage du mélange particulaire. Par ailleurs, la quantité de particules perdues à chaque cycle est très limitée ce qui permet le recyclage.

La faible teneur en particules de taille inférieure à 0,5 millimètre, en particulier en silice, après utilisation limite le risque pour la santé lié aux particules fines de silice cristallisée (l'exemple 2 présente plus de 90% de silice cristalline ou cristobalite ; l'exemple 4 est constitué de 30% de silice cristalline et 43% de mullite). Les mélanges particuliers selon l'invention se révèlent donc particulièrement bien adaptés pour le recyclage.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples et modes de réalisation décrits ci-dessus.

REVENDICATIONS

1. Mélange particulaire destiné à servir d'agent de recuisson,
 - 5 - constitué de particules céramiques frittées présentant une porosité supérieure à 20%,
- présentant une composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :
$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 > 70\%, \text{ avec } 5\% < \text{SiO}_2 < 70\%$$

10 oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : complément à 100% ; et
- présentant une distribution de la taille des particules telle que $D_{90} < 5$ millimètres et $D_{10} > 0,5$ millimètres, D_{10} et D_{90} désignant les tailles de particules correspondant aux pourcentages égaux respectivement à 10% et 90%, en volume, sur la courbe de distribution de la taille des particules du mélange particulaire respectivement,
15 lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant.
2. Mélange particulaire selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel le diamètre médian des pores ouverts P_{50} est inférieur ou égal à $D_{10}/10$.
3. Mélange particulaire selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel $P_{50} \leq D_{10}/20$.
- 20 4. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la porosité est supérieure à 30% et inférieure à 55%.
5. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une sphéricité moyenne supérieure à 0,85.
6. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes,
25 présentant une densité supérieure à 0,7 et inférieure à 1,5.
7. Mélange particulaire selon la revendication immédiatement précédente, présentant une densité supérieure à 1,0 et inférieure à 1,3.
8. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel $D_{90}-D_{10} < 3$ millimètres.

9. Mélange particulaire selon la revendication immédiatement précédente, dans lequel $D_{90}-D_{10} < 2$ millimètres.
10. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel D_{90} est inférieur à 3 millimètres et/ou D_{10} est supérieur à 0,7 millimètre.
- 5 11. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une taille médiane D_{50} comprise entre 1,0 et 2,5 millimètres.
12. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une teneur totale en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ supérieure à 80%, en pourcentages massiques sur la base des oxydes.
- 10 13. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes et pour un total de 100% :
- SiO_2 : 25% - 70% ;
- Al_2O_3 : 25% - 70% ;
- 15 Oxydes autres que SiO_2 et Al_2O_3 : $\leq 15\%$.
14. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, présentant une composition chimique telle que, en pourcentage massique sur la base des oxydes, $20,0\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 42,0\%$.
15. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes constitué
- 20 de particules présentant
- une porosité ouverte telle que le diamètre médian des pores ouverts soit inférieur à 200 microns.
16. Mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules céramiques ont été frittées à une température supérieure à
- 25 1200°C .
17. Agent de cuisson constitué d'un mélange particulaire selon l'une quelconque des revendications précédentes.
18. Dispositif de cuisson comportant
- un moule destiné à recevoir une matière réfractaire en fusion ; et
- 30 - un mélange particulaire

- constitué de particules céramiques frittées présentant une porosité supérieure à 20%,

- présentant une composition chimique telle que, en pourcentages massiques sur la base des oxydes :

5 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 > 70\%$, avec $\text{SiO}_2 < 70\%$

autres que SiO_2 et Al_2O_3 : complément à 100% ; et

- présentant une distribution de la taille des particules telle que $D_{90} < 5$ millimètres et $D_{10} > 0,5$ millimètres, D_{10} et D_{90} désignant les tailles de particules correspondant aux pourcentages égaux respectivement à 10% et 90%, en volume,
10 sur la courbe de distribution de la taille des particules du mélange particulaire respectivement, lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant, ledit mélange réfractaire étant disposé de manière à être en contact avec le moule, de préférence de manière à recouvrir complètement le moule.

19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le
15 mélange réfractaire est conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 16.

20. Procédé de recuisson comportant les étapes suivantes :

a) préparation d'un dispositif de recuisson comportant

- un moule destiné à recevoir une matière réfractaire en fusion ; et

- un mélange particulaire ou « mélange particulaire initial » disposé de manière
20 à être en contact avec le moule, de préférence de manière à entourer les faces latérales du moule ;

b) versement, dans le moule, de la matière en fusion à une température supérieure à 1200°C ;

c) refroidissement de la matière en fusion jusqu'à une température inférieure à
25 100°C, de manière à obtenir un produit réfractaire fondu ;
le mélange particulaire initial étant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 16.

21. Procédé de recyclage comportant, après un procédé de recuisson selon revendication
immédiatement précédente, l'étape suivante :

30 d) récupération puis sélection granulométrique du mélange particulaire initial de manière à obtenir un mélange particulaire final présentant une distribution de la

taille des particules telle que $D_{90} < 5$ millimètres et $D_{10} > 0,5$ millimètre, puis utilisation du mélange particulaire final comme agent de cuisson.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/069898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C04B 35/18**(2006.01)i; **B28B 1/54**(2006.01)i; **C01B 33/26**(2006.01)i; **C04B 38/00**(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)

C04B; B29C; C01B; B28B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111484351 A (XINXING YUANJIAN TIANJIN NEW MATERIAL TECH CO LTD; UNIV TSINGHUA) 04 August 2020 (2020-08-04) figure 1; example 1	1-21
X	US 5779789 A (KATO HAYATO [JP]) 14 July 1998 (1998-07-14)	1-12, 14-17
Y	column 12, lines 20-25; claims 1,9; table 2	18-21
A		13
A	US 2021146337 A1 (FOISE JONATHAN W [US] ET AL) 20 May 2021 (2021-05-20) paragraphs [0162], [0309]; examples 3,5	1-21
A	CN 106396720 A (QINGDAO HONGDA SCHNELL SCIENCE & TECH CO LTD) 15 February 2017 (2017-02-15) example 3	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2024

Date of mailing of the international search report

23 October 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Raming, Tomas

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	PETER MÜLLER ET AL. "Einfluss zyklischer Befeuchtung auf die mechanischen Eigenschaften hygroskopischer Aluminiumoxid-Granulate" <i>CHEMIE INGENIEUR TECHNIK, WILEY VCH. VERLAG, WEINHEIM; DE</i> , Vol. 88, No. 7, 29 April 2016 (2016-04-29), pages 937-947 DOI: 10.1002/CITE.201400193 ISSN: 0009-286X, XP071141485 table 1	1-21
Y	FR 2481691 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 06 November 1981 (1981-11-06) cited in the application	18-21
A	example 1	1-6,9-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/069898

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	111484351	A	04 August 2020	NONE		
US	5779789	A	14 July 1998	JP	2998831 B2	17 January 2000
				JP	H09165279 A	24 June 1997
				US	5779789 A	14 July 1998
				US	5843857 A	01 December 1998
US	2021146337	A1	20 May 2021	BR	112019019080 A2	22 April 2020
				CA	3056376 A1	20 September 2018
				CN	110636998 A	31 December 2019
				EP	3596027 A1	22 January 2020
				JP	2020510601 A	09 April 2020
				KR	20190109569 A	25 September 2019
				SG	11201908482R A	30 October 2019
				US	2018272316 A1	27 September 2018
				US	2021146337 A1	20 May 2021
				WO	2018169753 A1	20 September 2018
				ZA	201906761 B	24 February 2021
CN	106396720	A	15 February 2017	NONE		
FR	2481691	A1	06 November 1981	FR	2481691 A1	06 November 1981
				IT	1138287 B	17 September 1986
				JP	S646007 B2	01 February 1989
				JP	S56155072 A	01 December 1981
				US	4383963 A	17 May 1983

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B35/18 B28B1/54 C01B33/26 C04B38/00 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) C04B B29C C01B B28B		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 111 484 351 A (XINXING YUANJIAN TIANJIN NEW MATERIAL TECH CO LTD; UNIV TSINGHUA) 4 août 2020 (2020-08-04) figure 1; exemple 1 -----	1 - 21
X	US 5 779 789 A (KATO HAYATO [JP]) 14 juillet 1998 (1998-07-14) colonne 12, lignes 20-25; revendications 1,9; tableau 2 -----	1 - 12, 14 - 17 18 - 21 13
A	US 2021/146337 A1 (FOISE JONATHAN W [US] ET AL) 20 mai 2021 (2021-05-20) alinéas [0162], [0309]; exemples 3,5 -----	1 - 21
A	CN 106 396 720 A (QINGDAO HONGDA SCHNELL SCIENCE & TECH CO LTD) 15 février 2017 (2017-02-15) exemple 3 -----	1 - 21
- / - -		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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 14 octobre 2024		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/10/2024
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 Raming, Tomas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PETER MÜLLER ET AL: "Einfluss zyklischer Befeuchtung auf die mechanischen Eigenschaften hygroskopischer Aluminiumoxid-Granulate", CHEMIE INGENIEUR TECHNIK, WILEY VCH. VERLAG, WEINHEIM; DE, vol. 88, no. 7, 29 avril 2016 (2016-04-29) , pages 937-947, XP071141485, ISSN: 0009-286X, DOI: 10.1002/CITE.201400193 tableau 1 -----	1-21
Y	FR 2 481 691 A1 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 6 novembre 1981 (1981-11-06) cité dans la demande	18-21
A	exemple 1 -----	1-6,9-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/069898

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 111484351	A	04-08-2020	AUCUN	

US 5779789	A	14-07-1998	JP 2998831 B2	17-01-2000
			JP H09165279 A	24-06-1997
			US 5779789 A	14-07-1998
			US 5843857 A	01-12-1998

US 2021146337	A1	20-05-2021	BR 112019019080 A2	22-04-2020
			CA 3056376 A1	20-09-2018
			CN 110636998 A	31-12-2019
			EP 3596027 A1	22-01-2020
			JP 2020510601 A	09-04-2020
			KR 20190109569 A	25-09-2019
			SG 11201908482R A	30-10-2019
			US 2018272316 A1	27-09-2018
			US 2021146337 A1	20-05-2021
			WO 2018169753 A1	20-09-2018
			ZA 201906761 B	24-02-2021

CN 106396720	A	15-02-2017	AUCUN	

FR 2481691	A1	06-11-1981	FR 2481691 A1	06-11-1981
			IT 1138287 B	17-09-1986
			JP S646007 B2	01-02-1989
			JP S56155072 A	01-12-1981
			US 4383963 A	17-05-1983
