

(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
31 mars 2011 (31.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/036397 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/478 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01) B01D 46/24 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051971

(22) Date de dépôt international :
21 septembre 2010 (21.09.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0956502 22 septembre 2009 (22.09.2009) FR
1056155 27 juillet 2010 (27.07.2010) FR

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : RAFFY,
Stéphane [FR/FR]; 381 cours Carnot, F-84300 Cavaillon
(FR). NAHAS, Nabil [FR/FR]; 4 Impasse du Clos du
Village, F-77700 Serris (FR).

(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : ALUMINA TITANATE POROUS STRUCTURE

(54) Titre : STRUCTURE POREUSE DU TYPE TITANATE D'ALUMINE

(57) Abstract : The invention relates to a porous structure including an oxide ceramic material comprising, on the basis of the corresponding simple oxides: Al₂O₃; TiO₂; at least one oxide of an element, M₂, selected from the group containing Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, La₂O₃, Y₂O₃, Ga₂O₃; at least one oxide of an element, M₃, selected from the group containing ZrO₂, Ce₂O₃, HfO₂; and optionally at least one oxide of an element, M₁, selected from among MgO, CoO and optionally SiO₂, said material being obtained by the reactive sintering of the corresponding simple oxides or one of the precursors thereof or by the heat treatment of sintered grains having said composition.

(57) Abrégé : Structure poreuse comprenant un matériau céramique oxyde comprenant sur la base des oxydes simples correspondants : Al₂O₃, TiO₂, au moins un oxyde d'un élément M₂ choisi dans le groupe constitué par Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, La₂O₃, Y₂O₃, Ga₂O₃, au moins un oxyde d'un élément M₃ choisi dans le groupe constitué par ZrO₂, Ce₂O₃, HfO₂, éventuellement au moins un oxyde d'un élément M₁ choisi parmi MgO, CoO et éventuellement SiO₂, ledit matériau étant obtenu par frittage réactif des oxydes simples correspondants ou d'un de leurs précurseurs ou par traitement thermique de grains frittés répondant à ladite composition.



WO 2011/036397 A1

STRUCTURE POREUSE DU TYPE TITANATE D'ALUMINE

- 5 L'invention se rapporte à une structure poreuse telle qu'un support catalytique ou un filtre à particules dont le matériau constituant la partie filtrante et/ou active est à base de titanate d'alumine. La matière céramique à la base des supports ou filtres céramiques selon la présente
- 10 invention sont constitués majoritairement d'oxydes des éléments Al, Ti. Les structures poreuses sont le plus souvent en nid d'abeille et notamment utilisées dans une ligne d'échappement d'un moteur à combustion interne du type diesel.
- 15 Dans la suite de la description, par commodité et conformément aux habitudes dans le domaine des céramiques, on décrira lesdits oxydes comprenant les éléments par référence aux oxydes simples correspondants, par exemple Al_2O_3 ou TiO_2 . Notamment, dans la description qui suit, sauf
- 20 mention contraire, les proportions des différents éléments constituant les oxydes selon l'invention sont données par référence au poids des oxydes simples correspondants, rapportés en pourcentage poids par rapport à la totalité des oxydes présents dans les compositions chimiques décrites.
- 25 Dans la suite de la description, on décrit l'application et les avantages dans le domaine spécifique des filtres ou supports catalytiques permettant l'élimination des polluants contenus dans les gaz d'échappement issus d'un moteur thermique essence ou diesel, domaine auquel se rapporte
- 30 l'invention. A l'heure actuelle, les structures de dépollution des gaz d'échappement présentent en général toutes une structure en nid d'abeille.

De façon connue, durant son utilisation, un filtre à particules est soumis à une succession de phases de filtration (accumulation des suies) et de régénération (élimination des suies). Lors des phases de filtration, les

5 particules de suies émises par le moteur sont retenues et se déposent à l'intérieur du filtre. Lors des phases de régénération, les particules de suie sont brûlées à l'intérieur du filtre, afin de lui restituer ses propriétés de filtration. On conçoit donc que les propriétés de

10 résistance mécanique aussi bien à basse qu'à haute température du matériau constitutif du filtre sont primordiales pour une telle application. De même, le matériau doit présenter une structure suffisamment stable pour supporter, notamment sur toute la durée de vie du

15 véhicule équipé, des températures qui peuvent monter localement jusqu'à des valeurs sensiblement supérieures à 1000°C, notamment si certaines phases de régénérations sont mal contrôlées.

A l'heure actuelle, les filtres sont principalement en

20 matière céramique poreuse, le plus souvent en carbure de silicium ou en cordiélite. De tels filtres catalytiques en carbure de silicium sont par exemple décrits dans les demandes de brevets EP 816 065, EP 1 142 619, EP 1 455 923 ou encore WO 2004/090294 et WO 2004/065088. De tels filtres

25 permettent d'obtenir des structures filtrantes chimiquement inertes, d'excellente conductivité thermique et présentant des caractéristiques de porosité, en particulier la taille moyenne et la répartition en taille des pores, idéales pour une application de filtrage des suies issues d'un moteur

30 thermique.

Cependant, certains inconvénients propres à ce matériau subsistent encore :

Un premier inconvénient est lié au coefficient de dilatation thermique un peu élevé du SiC, supérieur à 3.10^{-6} K^{-1} , qui n'autorise pas la fabrication de filtres monolithiques de grande taille et oblige le plus souvent à segmenter le
5 filtre en plusieurs éléments en nid d'abeille liés par un ciment, tel que cela est décrit dans la demande EP 1 455 923. Un deuxième inconvénient, de nature économique, est lié à la température de cuisson extrêmement élevée, typiquement supérieure à 2100°C , permettant un frittage
10 assurant une résistance thermo-mécanique suffisante des structures en nid d'abeille, notamment lors des phases successives de régénération du filtre. De telles températures nécessitent la mise en place d'équipements spéciaux qui augmentent de façon sensible le coût du filtre
15 finalement obtenu.

D'un autre côté, si les filtres en cordiérite sont connus et utilisés depuis longtemps, du fait de leur faible coût, il est aujourd'hui connu que des problèmes peuvent survenir dans de telles structures, notamment lors des
20 cycles de régénération mal contrôlés, au cours desquels le filtre peut être soumis localement à des températures supérieures à la température de fusion de la cordiérite. Les conséquences de ces points chauds peuvent aller d'une perte d'efficacité partielle du filtre à sa destruction totale
25 dans les cas les plus sévères. En outre, la cordiérite ne présente pas une inertie chimique suffisante, au regard des températures atteintes lors des cycles successifs de régénération et est de ce fait susceptible de réagir et d'être corrodé par les espèces provenant des résidus de
30 lubrifiant, carburant ou autres huiles, accumulés dans la structure lors des phases de filtration, ce phénomène pouvant également être à l'origine de la détérioration rapide des propriétés de la structure.

Par exemple, de tels inconvénients sont décrits dans la demande de brevet WO 2004/011124 qui propose pour y remédier un filtre à base de titanate d'aluminium (60 à 90% poids), renforcé par de la mullite (10 à 40% poids), dont la durabilité est améliorée.

Selon une autre réalisation, la demande EP 1 559 696 propose l'utilisation de poudres pour la fabrication de filtres en nid d'abeille obtenues par frittage réactif des oxydes d'aluminium, de titane et de magnésium entre 1000 et 1700°C. Le matériau obtenu après frittage se présente sous la forme d'un mélange de deux phases : une phase majoritaire de type structural pseudo-brookite Al_2TiO_5 contenant du titane, de l'aluminium et du magnésium et une phase minoritaire feldspath, du type $\text{Na}_y\text{K}_{1-y}\text{AlSi}_3\text{O}_8$.

Cependant, les expérimentations effectuées par le demandeur ont montré qu'il était difficile à l'heure actuelle de garantir les performances d'une structure à base de matériaux du type titanate d'alumine, en particulier d'atteindre des valeurs de stabilité thermique, de coefficient de dilatation thermique propre par exemple à les rendre directement utilisable dans une application haute température du type filtre à particules.

Le but de la présente invention est ainsi de fournir une structure poreuse comprenant un matériau oxyde, présentant des propriétés, telles que précédemment décrites, sensiblement améliorées, notamment de manière à en rendre plus avantageuse l'utilisation pour la fabrication d'une structure poreuse filtrante et/ou catalytique, typiquement en nid d'abeille.

Plus précisément, la présente invention se rapporte à une structure poreuse comprenant un matériau céramique dont la composition chimique comprend, en pourcentages poids sur la base des oxydes:

- plus de 25% et moins de 52% d' Al_2O_3 ,
 - plus de 26% et moins de 55% de TiO_2 ,
 - moins de 20%, au total, d'au moins un oxyde d'un élément M_1 choisi parmi MgO , CoO ,
- 5 - plus de 1% et moins de 20%, au total, d'au moins un oxyde d'un élément M_2 choisi dans le groupe constitué par Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Ga_2O_3 ,
- plus de 1% et moins de 25% au total, voire moins de 20% au total, d'au moins un oxyde d'un élément M_3 choisi
- 10 dans le groupe constitué par ZrO_2 , Ce_2O_3 , HfO_2 ,
- moins de 20% de SiO_2 ,
- ladite composition présentant:
- moins de 10% de MgO ,
 - plus de 1% et moins de 20% de Fe_2O_3 ,
- 15 - plus de 1% et moins de 10% de ZrO_2 ,
- ledit matériau étant obtenu par frittage réactif des oxydes simples correspondants ou d'un de leurs précurseurs ou par traitement thermique de grains frittés répondant à ladite composition.
- 20 Tel que déjà décrit précédemment, les proportions des différents éléments constituant les oxydes du matériau sont données, dans la formulation précédente, par référence au poids des oxydes simples correspondants, en pourcentage poids par rapport à la totalité des oxydes présents dans
- 25 lesdites compositions chimiques. Il est cependant bien évident qu'au sens de la présente invention, si les éléments M_1 , M_2 ou M_3 sont exprimés dans la relation précédente sous la forme d'oxydes simples correspondants, conventionnelle en chimie du solide, ils sont le plus souvent présents, au
- 30 moins pour une majeure partie, sous une autre forme plus complexe dans le matériau selon l'invention et peuvent notamment être inclus dans des oxydes mixtes et en particulier dans des phases du type titanate d'aluminium.

De préférence, la structure poreuse est constituée par ledit matériau céramique.

Ladite structure poreuse selon l'invention répond en outre à une composition, en pourcentage molaire sur la base de la totalité des oxydes présents dans ladite composition,

5 telle que : $a' - t + 2m_1 + m_2$ soit compris entre -6 et 6, dans laquelle :

- a est le pourcentage molaire d' Al_2O_3 ,
- s est le pourcentage molaire de SiO_2 ,
- 10 - $a' = a - 0,37 \times s$,
- t est le pourcentage molaire de TiO_2 ,
- m_1 est le pourcentage molaire total du ou des oxydes de M_1 ,
- m_2 est le pourcentage molaire total du ou des oxydes
- 15 de M_2 .

De préférence, Al_2O_3 représente plus de 30% de la composition chimique. De préférence Al_2O_3 représente moins de 51%, voire moins de 50% de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids sur la base des oxydes.

20 De préférence TiO_2 moins de 50%, ou encore moins de 45%, de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids sur la base des oxydes.

De préférence, s'il(s) est (sont) présent(s), le ou les oxyde(s) de M_1 représente(nt) plus de 1,5% et de manière très préférée plus de 2% de la composition chimique. De

25 préférence, le ou les oxyde(s) de M_1 représente(nt) moins de 6% de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids et sur la base des oxydes.

De préférence, M_1 est Mg uniquement.

30 De préférence, le ou les oxyde(s) de M_2 représente(nt) plus de 1,5% et de manière très préférée plus de 2%, voire plus de 3% de la composition chimique. De préférence, le ou les oxyde(s) de M_2 représente(nt) au total moins de 20% et de manière très préférée moins de 15% de la composition

chimique, les pourcentages étant donnés en poids et sur la base des oxydes.

De préférence, M_2 est Fe uniquement. En variante également préférée, l'élément M_2 peut être constitué par une
5 combinaison de fer et de lanthane, pourvu que la teneur en Fe_2O_3 reste supérieure à 1,0%, voire supérieure à 1,5%.

Dans un tel mode de réalisation, Fe_2O_3 (ou la somme de teneurs massiques des espèces Fe_2O_3 et La_2O_3) représente plus de 1% et de manière très préférée plus de 1,5% de la
10 composition chimique. De préférence, Fe_2O_3 (ou la somme massique $Fe_2O_3 + La_2O_3$) représente moins de 20% et de manière très préférée moins de 18%, voire moins de 15% de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids sur la base des oxydes.

15 Dans un mode de réalisation, la composition comprend du fer et du magnésium et éventuellement du Lanthane. Les oxydes correspondants Fe_2O_3 et MgO et éventuellement La_2O_3 représentent alors, en poids et au total, plus de 1%, voire plus de 1,5% et de manière très préférée plus de 2% de la
20 composition chimique de la composition chimique. De préférence Fe_2O_3 et MgO et éventuellement La_2O_3 représentent ensemble moins de 18% et de manière très préférée moins de 15%, de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids sur la base des oxydes.

25 Le (ou les) oxyde(s) de M_3 représente(nt) au total plus de 1% de la composition chimique, les pourcentages étant donnés en poids et sur la base des oxydes. De préférence, le (ou les) oxyde(s) de M_3 représente(nt) au total moins de 10% et de manière très préférée moins de 8% de la composition
30 chimique.

De préférence, M_3 est Zr uniquement. En variante également préférée, l'élément M_3 peut être constitué par une combinaison de Zirconium et de Cérium.

Dans les compositions des grains précédemment données, selon cet autre mode préféré de réalisation de l'invention, le ZrO_2 (M_3 est Zr) peut ainsi être remplacé par une combinaison de ZrO_2 et de CeO_2 (M_3 étant alors une combinaison
5 de Zr et Ce), pourvu que la teneur en ZrO_2 reste supérieure à 1%.

Par exemple, dans un tel cas ledit matériau comprend plus de 1% et moins de 10% massique de $(ZrO_2 + CeO_2)$, $(ZrO_2 + CeO_2)$ étant la somme massique des teneurs des deux oxydes dans
10 ladite composition.

Il est bien entendu qu'au sens de la présente description, il est possible que la composition comprenne néanmoins d'autres composés sous la forme d'impuretés
15 inévitables. En particulier, même lorsque seul un réactif contenant du zirconium est initialement introduit dans le procédé de fabrication d'une structure selon l'invention, il est connu que lesdits réactifs comprennent le plus souvent une faible quantité d'Hafnium, sous forme d'impureté
20 inévitable, qui peut parfois aller jusqu'à 1% ou 2% molaire de la quantité totale de Zirconium introduite.

Le matériau peut par exemple présenter la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes : plus de 35% et moins de 50% d' Al_2O_3 , plus de 26% et
25 moins de 50% de TiO_2 , moins de 6% de MgO , plus de 2% et moins de 15% de Fe_2O_3 , plus de 2% et moins de 8% de ZrO_2 , plus de 0,5% et moins de 15% de SiO_2 .

Rapportée au pourcentage poids de la totalité des oxydes présents, les structures selon l'invention peuvent en outre
30 comprendre d'autres éléments minoritaires. En particulier, les structures peuvent comprendre du silicium, dans une quantité comprise entre 0,1 et 20% en poids sur la base de l'oxyde correspondant SiO_2 . Par exemple, SiO_2 représente plus de 0,1%, notamment plus de 0,5% ou même plus de 1% ou encore

plus de 2%, voire plus de 3% ou même plus de 5% de la composition chimique. Par exemple, SiO_2 représente moins de 18%, notamment moins de 15%, voire moins de 12%, ou encore moins de 10% de la composition chimique, les pourcentages
5 étant donnés en poids sur la base des oxydes.

La structure poreuse peut en outre comprendre d'autres éléments tels que du bore, des alcalins ou des alcalino-terreux du type Ca, Sr, Na, K, Ba, la quantité sommée totale desdits éléments présents étant de préférence inférieure à
10 10% poids, par exemple inférieure à 5%, voire 4%, voire 3% poids sur la base des oxydes correspondants B_2O_3 , CaO, SrO, Na_2O , K_2O , BaO rapportée au pourcentage poids de la totalité des oxydes correspondants aux éléments présents dans ladite structure poreuse. Le pourcentage de chaque élément
15 minoritaire, sur la base du poids de l'oxyde correspond, est par exemple inférieur à 4%, voire 3%, voire 1%.

Selon un mode possible de l'invention, la structure poreuse selon l'invention présente la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes :

- 20 - plus de 25% et moins de 52% d' Al_2O_3 ,
- plus de 26% et moins de 55% de TiO_2 ,
- plus de 1% et moins de 20% de Fe_2O_3 ,
- moins de 20% de SiO_2 ,
- moins de 10% de MgO, voire moins de 2% de MgO.
- 25 - plus de 1% et moins de 10% de ZrO_2 ,
- éventuellement plus de 2% et moins de 13%, au total, d'au moins un oxyde choisi dans le groupe constitué par B_2O_3 , CaO, Na_2O , K_2O , SrO, BaO.

Dans la composition chimique précédente, le Fe_2O_3 peut
30 être remplacé, dans les mêmes proportions, par une combinaison de Fe_2O_3 et de La_2O_3 .

Egalement, selon un autre mode qui peut être combiné au précédent, dans la composition chimique précédente, le ZrO_2

peut être remplacé, dans les mêmes proportions, par une combinaison de ZrO_2 et de CeO_2 .

Selon un autre mode de réalisation possible de l'invention, la structure poreuse selon l'invention présente la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes :

- plus de 35% et moins de 51% d' Al_2O_3 , par exemple entre 38 et 50% d' Al_2O_3 .
- plus de 26% et moins de 45% de TiO_2 ,
- 10 - plus de 1% et moins de 20% de Fe_2O_3 ou d'une combinaison ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$),
- éventuellement plus de 0,1% et moins de 20% de SiO_2 ,
- moins de 2% de MgO , voire moins de 1% de MgO .
- plus de 1% et moins de 10% de ZrO_2 ,
- 15 - éventuellement plus de 2% et moins de 13%, au total, d'au moins un oxyde choisi dans le groupe constitué par B_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , SrO , BaO .

Dans la composition chimique précédente, le Fe_2O_3 peut être remplacé, dans les mêmes proportions, par une combinaison de Fe_2O_3 et de La_2O_3 .

Egalement, selon un autre mode qui peut être combiné au précédent, dans la composition chimique précédente, le ZrO_2 peut être remplacé, dans les mêmes proportions, par une combinaison de ZrO_2 et de CeO_2 .

Une telle composition chimique présente, de préférence, en pourcentage poids sur la base des oxydes :

- entre 1 et 18% de Fe_2O_3 ou de ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$)
- entre 3 et 18% de SiO_2 ,
- entre 1 et 8% de ZrO_2 ou de ($\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$).

30

Afin de ne pas alourdir inutilement la présente description, toutes les combinaisons possibles selon l'invention entre les différents modes préférés des compositions des matériaux selon l'invention, tels qu'ils

viennent d'être décrits précédemment, ne sont pas reportées. Il est cependant bien entendu que toutes les combinaisons possibles des domaines et valeurs initiaux et/ou préférés précédemment décrits sont envisagées et doivent être
5 considérées comme décrites par le demandeur dans le cadre de la présente description (notamment de deux, trois combinaisons ou plus).

La structure poreuse selon l'invention peut en outre comprendre principalement ou être constitués par une phase
10 oxyde du type solution solide comprenant du titane, de l'aluminium, au moins un élément choisi parmi M_2 , au moins un élément choisi parmi M_3 et éventuellement un élément choisi parmi M_1 , et au moins une phase constituée essentiellement
15 d'oxyde de titane TiO_2 et/ou d'oxyde de zirconium ZrO_2 et/ou d'oxyde de cérium CeO_2 et/ou d'oxyde d'hafnium HfO_2 et éventuellement au moins une phase silicatée.

De préférence, la structure poreuse selon l'invention peut comprendre principalement ou être constitué par une phase oxyde du type solution solide comprenant du titane, de
20 l'aluminium, du fer du zirconium et éventuellement du magnésium et au moins une phase constituée essentiellement d'oxyde de titane TiO_2 et/ou d'oxyde de zirconium ZrO_2 et éventuellement au moins une phase silicatée.

Ladite phase silicatée peut être présente dans des
25 proportions pouvant aller de 0 à 45% du poids total du matériau. Typiquement, ladite phase silicatée est constituée principalement de silice et d'alumine, la proportion massique de silice dans la phase silicatée étant supérieure à 34%.

30 Selon des modes de réalisation alternatifs possibles :
- Al_2O_3 peut représenter entre 48 et 54% poids,
- TiO_2 peut représenter entre 35 et 48% poids, par exemple entre 38 et 45% poids,

- Fe_2O_3 ou ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$) peut représenter entre 1 et 8% poids, par exemple entre 2 et 6% poids,
- SiO_2 est présent dans des proportions inférieures à 1% poids, voire inférieure à 0,5% poids,
- 5 - ZrO_2 ou ($\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$) est inférieur à 3% poids,
MgO peut représenter entre 1 et 8% poids, par exemple entre 2 et 6% poids.

Le matériau constituant la structure poreuse selon l'invention peut être obtenue selon toute technique
10 habituellement utilisée dans le domaine.

Selon une première variante, le matériau constituant la structure peut être obtenu directement, de manière classique, par simple mélange des réactifs initiaux dans les proportions appropriées pour obtenir la composition
15 souhaitée puis par chauffage et réaction à l'état solide (frittage réactif).

Lesdits réactifs peuvent être les oxydes simples par exemple Al_2O_3 , TiO_2 et éventuellement d'autres oxydes d'éléments susceptibles d'entrer dans la structure, par
20 exemple sous la forme d'une solution solide. Il est également possible selon l'invention d'utiliser tout précurseur desdits oxydes, par exemple sous forme de carbonates, hydroxydes ou autres organométalliques des précédents éléments. Par précurseurs, on entend un matériau
25 qui se décompose en l'oxyde simple correspondant à un stade souvent précoce du traitement thermique, c'est-à-dire à une température de chauffe typiquement inférieure à 1000°C, voire inférieure à 800° ou même à 500°C.

Selon un autre mode de fabrication de la structure selon
30 l'invention, lesdits réactifs sont des grains frittés répondant à la composition chimique précédemment décrite et sont obtenus à partir desdits oxydes simples. Le mélange des réactifs initiaux est préalablement fritté, c'est-à-dire qu'il est chauffé à une température permettant la réaction

des oxydes simples pour former des grains frittés comprenant au moins une phase principale de structure du type titanate d'aluminium. Il est également possible selon ce mode d'utiliser les précurseurs desdits oxydes précités. Tout
5 comme précédemment, le mélange des précurseurs est fritté, c'est-à-dire qu'il est chauffé à une température permettant une réaction des précurseurs pour former des grains frittés comprenant au moins majoritairement une phase de structure du type titanate d'aluminium.

10 Un procédé de fabrication d'une telle structure selon l'invention est en général le suivant :

Dans un premier temps, on mélange les réactifs initiaux dans les proportions appropriées pour obtenir la composition souhaitée.

15 De façon bien connue dans le domaine, le procédé de fabrication comprend typiquement une étape de malaxage du mélange initial des réactifs, avec un liant organique du type méthylcellulose et un porogène par exemple du type amidon, graphite, polyéthylène, PMMA, etc. et l'ajout
20 progressif d'eau jusqu'à obtenir la plasticité nécessaire pour permettre l'étape d'extrusion de la structure en nid d'abeille.

Par exemple, au cours de la première étape, on malaxe le mélange initial avec 1 à 30 % en masse d'au moins un agent
25 porogène choisi en fonction de la taille des pores recherchée, puis on ajoute au moins un plastifiant organique et/ou un liant organique et de l'eau.

Le malaxage résulte en un produit homogène sous la forme d'une pâte. L'étape d'extrusion de ce produit à travers une
30 filière de forme appropriée permet selon des techniques bien connues d'obtenir des monolithes en forme de nid d'abeilles. Le procédé peut comprendre par exemple ensuite une étape de séchage des monolithes obtenus. Au cours de l'étape de séchage, les monolithes céramiques crus obtenus sont

typiquement séchés par micro-onde ou à une température et pendant un temps suffisant pour amener la teneur en eau non liée chimiquement à moins de 1% en masse. Dans le cas où l'on souhaite obtenir un filtre à particules, le procédé

5 peut comprendre en outre une étape de bouchage d'un canal sur deux à chaque extrémité du monolithe.

L'étape de cuisson des monolithes dont la partie filtrante est à base de titanate d'aluminium est en principe réalisée à une température supérieure à 1300°C mais ne dépassant pas

10 1800°C, de préférence ne dépassant pas 1750°C. La température est notamment ajustée en fonction des autres phases et/ou oxydes présents dans le matériau poreux. Le plus souvent, durant l'étape de cuisson, la structure monolithe est portée à une température comprise entre 1300°C

15 et 1600°C, sous une atmosphère contenant de l'oxygène ou un gaz neutre.

Bien que l'un des avantages de l'invention réside dans la possibilité d'obtenir des structures monolithiques dont la taille peut être fortement augmentée sans nécessité de

20 segmentation, au contraire des filtres en SiC (comme précédemment décrit), selon un mode qui n'est cependant pas préféré, le procédé peut éventuellement comprendre une étape d'assemblage des monolithes en une structure de filtration assemblée selon des techniques bien connues, par exemple

25 décrites dans la demande EP 816 065.

La structure filtrante ou en matériau céramique poreux selon l'invention est préférentiellement du type en nid d'abeilles. Elle présente une porosité adaptée, supérieure à 10%, en général comprise entre 20 et 70%, voire entre 30 et

30 60%, la taille moyenne des pores étant idéalement comprise entre 5 et 60 micromètres, notamment entre 10 et 20 micromètres, telles que mesurées par porosimétrie au mercure sur un appareillage du type micromeritics 9500..

De telles structures filtrantes présentent typiquement une partie centrale comprenant un ensemble de conduits ou canaux adjacents d'axes parallèles entre eux séparés par des parois constituées par le matériau poreux.

5 Dans un filtre à particules, les conduits sont obturés par des bouchons à l'une ou l'autre de leurs extrémités pour délimiter des chambres d'entrée s'ouvrant suivant une face d'admission des gaz et des chambres de sortie s'ouvrant suivant une face d'évacuation des gaz, de telle façon que le
10 gaz traverse les parois poreuses.

La présente invention se rapporte également à un filtre ou un support catalytique obtenu à partir d'une structure telle que précédemment décrite et par dépôt, de préférence par imprégnation, d'au moins une phase catalytique active
15 supportée ou de préférence non supportée, comprenant typiquement au moins un métal précieux tel que Pt et/ou Rh et/ou Pd et éventuellement un oxyde tel que CeO_2 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Les supports catalytiques présentent également une structure en nid d'abeille, mais les conduits ne sont pas
20 obturés par des bouchons et le catalyseur est déposé dans la porosité des canaux.

L'invention et ses avantages seront mieux compris à la lecture des exemples non limitatifs qui suivent. Dans les exemples, sauf mention contraire, tous les pourcentages sont
25 donnés en poids.

Exemples :

Dans les exemples, les échantillons ont été préparés à partir des matières premières suivantes :

- 30
- Alumine Almatix CL4400FG comportant 99,8% d' Al_2O_3 et présentant un diamètre médian d_{50} d'environ 5,2 μm ,
 - Oxyde de titane TRONOX T-R comportant 99,5% de TiO_2 et présentant un diamètre de l'ordre de 0,3 μm ,

- SiO₂ ElKem Microsilicia Grade 971U avec un taux de pureté de 99,7%,
- Fe₂O₃ avec un taux de pureté supérieur à 98%,
- Chaux comportant environ 97% de CaO, avec plus de 80% de particules présentant un diamètre inférieur à 80µm,
- Carbonate de strontium comportant plus de 98,5% de SrCO₃, commercialisée par la Société des Produits Chimiques Harbonnières,
- Zircone avec un taux de pureté supérieur à 98,5% et de diamètre médian d₅₀ = 3,5 µm, commercialisée sous la référence CC10 par la société Saint-Gobain ZirPro,
- Oxyde de lanthane La₂O₃ avec un taux de pureté supérieur à 99%,
- Oxyde de cérium comportant environ 99% de CeO₂, avec des particules présentant un diamètre moyen inférieur à 20µm.

Les échantillons selon l'invention et comparatifs, ont été obtenus à partir des réactifs précédents, mélangés dans les proportions appropriées.

- Plus précisément les mélanges de réactifs initiaux ont été mélangés puis pressés sous la forme de cylindres qui sont ensuite frittés à la température indiquée dans le tableau 1 pendant 4 heures sous air.

- Les échantillons préparés sont ensuite analysés. Les résultats des analyses pratiquées sur chacun des échantillons des exemples sont regroupés dans le tableau 1.

Dans le tableau 1:

- 1°) La composition chimique, indiquée en pourcentages poids sur la base des oxydes, a été déterminée par fluorescence des rayons X.

2°) Les phases cristallines présentes dans les produits réfractaires ont été caractérisées par diffraction des rayons X et analyse microsonde EPMA (Electron Probe Micro Analyser). Sur la base des résultats ainsi obtenus, le
5 pourcentage pondéral de chaque phase et sa composition ont pu être estimés. Dans le tableau 1, AT indique une solution solide d'oxydes (phase principale) du type titanate d'aluminium, PS indique la présence d'une phase silicatée, autre(s) phase(s) indique la présence d'une moins une autre
10 phase minoritaire P2, « ~ » signifie que la phase est présente sous forme de traces.

3°) La stabilité des phases cristallines présentes est évaluée par un test consistant à comparer par diffraction des RX les phases cristallines présentes initialement à
15 celles présentes après un traitement thermique de 100 heures à 1100°C. Le produit est considéré comme stable si l'intensité maximale du pic principal traduisant l'apparition de corindon Al_2O_3 après ce traitement reste inférieure à 50% de la moyenne des intensités maximales des
20 3 pics principaux de la phase AT et très stable s'il reste inférieur à 30% (de tel produits sont marqués « oui » dans le tableau 1).

4°) La résistance mécanique en compression (R) a été mesurée à la température ambiante, sur une presse LLOYD équipée d'un
25 capteur de 10 kN, par compression avec une vitesse de 1 mm/min des échantillons préparés.

5°) la densité a été mesurée par les techniques classiques de méthode d'Archimède. La porosité reportée dans le tableau 1 correspond à la différence, donnée en pourcents, entre la
30 densité théorique (densité maximale attendue du matériau en l'absence de toute porosité et mesurée par picnométrie hélium sur le produit broyé) et la densité mesurée.

Exemple	1	2	3	comp. 1	comp. 2
Al ₂ O ₃	38,67	39,5	49,0	40,7	54,6
TiO ₂	37,23	30,7	39,0	39,19	33,4
Fe ₂ O ₃	12,07	10,7	2,0	12,7	5,34
SiO ₂	3,84	10,3	6,0	4,04	3,12
SrO	2,27	5,73		2,39	
CaO	0,36	0,93		0,38	0,04
MgO					1,37
Na ₂ O	0,08	0,05		0,08	0,07
K ₂ O					
ZrO ₂	5,48	1,87	3,0	0,52	2,04
CeO ₂			1,0		
La ₂ O ₃		0,13			
a	36,6	35,3	43,2	38,1	49,1
a'	34,3	29,5	39,9	35,7	47,3
t	44,9	35,0	43,9	46,8	38,3
m ₁	0	0	0	0	3,1
m ₂	7,3	6,1	1,1	7,6	3,1
a' - t + 2m ₁ + m ₂	-3,3	0,6	-2,9	-3,5	18,3
Phases	AT	oui	oui	oui	oui
	PS	oui	oui	oui	oui
	P2	oui	oui	oui	~
Stabilité 100 heures	oui	oui	oui	oui	non (42%)
Temp. frittage 4 h (°C)	1450	1450	1450	1450	1450
Densité	2,79	3,23	3,13	2,70	
Porosité	27,6	11,9	9,8	28,5	
R (MPa)	60,0	191,6	195,5	52,6	

Tableau 1

5

On constate sur des données du tableau 1 une amélioration des caractéristiques combinées de porosité et de résistance mécanique : Pour une température de frittage identique, on voit que la porosité de l'exemple selon l'invention est comparable à celles de l'exemple comparatif. Dans le même temps, tel que reporté dans le tableau 1, l'exemple selon l'invention présente une résistance R significativement supérieure à celle de l'exemple comparatif.

10

15

Ainsi les produits de l'invention rendent possible, en fonction du besoin :

- soit d'obtenir de meilleures propriétés associées à une composition recherchée du matériau, à une température de frittage (cuisson) imposée,

- soit encore d'ajuster un niveau élevé de porosité du matériau (en particulier par l'apport d'un porogène aux réactifs initiaux) tout en conservant une bonne tenue mécanique.

REVENDICATIONS

- 5 1. Structure poreuse constituée par un matériau céramique oxyde répondant à la composition suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes :
- plus de 25% et moins de 52% d' Al_2O_3 ,
 - plus de 26% et moins de 55% de TiO_2 ,
- 10 - moins de 20%, au total, d'au moins un oxyde d'un élément M_1 choisi parmi MgO , CoO ,
- plus de 1% et moins de 20%, au total, d'au moins un oxyde d'un élément M_2 choisi dans le groupe constitué par Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Ga_2O_3 ,
- 15 - plus de 1% et moins de 25% au total, d'au moins un oxyde d'un élément M_3 choisi dans le groupe constitué par ZrO_2 , Ce_2O_3 , HfO_2 ,
- moins de 20% de SiO_2 ,
- ladite composition présentant:
- 20 - moins de 10% de MgO
- plus de 1% et moins de 20% de Fe_2O_3 ,
 - plus de 1% et moins de 10% de ZrO_2 ,
- ledit matériau étant obtenu par frittage réactif des oxydes simples correspondants ou d'un de leurs précurseurs ou par traitement thermique de grains frittés, ladite composition étant telle que : $a' - t + 2m_1 + m_2$ soit compris entre -6 et 6, en pourcentage molaire sur la base de la totalité des oxydes présents dans ladite composition, dans laquelle :
- 25
- a est le pourcentage molaire d' Al_2O_3 ,
 - s est le pourcentage molaire de SiO_2 ,
 - $a' = a - 0,37 \times s$,
 - t est le pourcentage molaire de TiO_2 ,
- 30

- m_1 est le pourcentage molaire total du ou des oxydes de M_1 ,
- m_2 est le pourcentage molaire total du ou des oxydes de M_2 .

5

2. Structure poreuse selon la revendication 1, dans laquelle M_3 est choisi parmi Zr ou une combinaison de Zr et de Ce, la teneur en ZrO_2 dans le matériau étant alors supérieure à 0,7%.

10

3. Structure poreuse selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle M_1 est Mg, M_2 comprend ou est Fe et M_3 comprend ou est Zr.

15

4. Structure poreuse selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle M_2 est constitué par une combinaison de fer et de lanthane.

20

5. Structure poreuse selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle M_3 est constitué par une combinaison de zirconium et de cérium.

25

6. Structure poreuse selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit matériau présente la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes :

- plus de 25% et moins de 52% d' Al_2O_3 ,
- plus de 26% et moins de 55% de TiO_2 ,
- moins de 10% de MgO ,
- plus de 1% et moins de 20% de Fe_2O_3 ou de ($Fe_2O_3 + La_2O_3$),
- plus de 1% et moins de 10% de ZrO_2 ou de ($ZrO_2 + CeO_2$),
- moins de 20% de SiO_2 .

30

7. Structure poreuse selon la revendication 6, dans laquelle ledit matériau présente la composition chimique suivante, en pourcentage poids sur la base des oxydes :
- 5
- plus de 35% et moins de 50% d' Al_2O_3 ,
 - plus de 26% et moins de 50% de TiO_2 ,
 - moins de 6% de MgO ,
 - plus de 2% et moins de 15% de Fe_2O_3 ou de ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$),
- 10
- plus de 2% et moins de 8% de ZrO_2 ou de ($\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$),
 - plus de 0,5% et moins de 15% de SiO_2 .
8. Structure poreuse selon l'une des revendications précédentes, comprenant plus de 1% de SiO_2 , de préférence comprenant plus de 3% de SiO_2 , de préférence comprenant plus de 5% de SiO_2 .
- 15
9. Structure poreuse selon l'une des revendications précédentes dans laquelle ledit matériau comprend une phase principale constituée par la phase du type solution solide comprenant du titane, de l'aluminium, du fer, du zirconium et éventuellement du magnésium, au moins une phase constituée essentiellement d'oxyde de
- 20
- 25
- titane TiO_2 et/ou d'oxyde de zirconium ZrO_2 et éventuellement au moins une phase silicatée.
10. Structure poreuse selon la revendication 9 dans laquelle la ou les phase(s) silicatée(s) sont dans des proportions pouvant aller de 0 à 45% du poids total du
- 30
- matériau.
11. Structure poreuse selon la revendication 10 dans laquelle ladite phase silicatée est constituée

principalement de silice et d'alumine, la proportion massique de silice dans la phase silicatée étant supérieure à 34%.

- 5 12. Structure poreuse selon l'une des revendications précédentes, présentant une structure du type en nid d'abeilles, en particulier support catalytique ou filtre pour application automobile, le matériau céramique constituant ladite structure ayant une porosité
- 10 supérieure à 10% et une taille des pores centrée entre 5 et 60 micromètres.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/478 C04B38/00 F01N3/28 B01D46/24
ADD.

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 F01N B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 758 542 A (PARKER FREDERICK J [US]) 19 July 1988 (1988-07-19)	1-3,6-12
Y	column 3, line 38 - line 68; claims 22-27; example 7; table 5 column 8, line 65 - line 68 column 7, line 29 - line 62 -----	4,5
Y	US 4 327 188 A (ENDO YASUHIKO ET AL) 27 April 1982 (1982-04-27) example 7 -----	4,5
A	US 2008/203627 A1 (OGUNWUMI STEVEN BOLAJI [US] ET AL) 28 August 2008 (2008-08-28) paragraph [0063] - paragraph [0073]; examples 1-4; tables 1,2 ----- -/--	1-12

☒ 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 document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 2011

Date of mailing of the international search report

25/01/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonneau, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application No
PCT/FR2010/051971

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	<p>WO 2010/001065 A2 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; RAFFY STEPHANE [FR]) 7 January 2010 (2010-01-07) page 6, line 28 - page 7, line 13; claims 9-18; example 3; table 1 -----</p>	<p>1-3, 5, 6, 8-12</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051971

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4758542 A	19-07-1988	AU 594614 B2 AU 1167588 A CA 1294291 C DE 3877221 D1 DE 3877221 T2 EP 0278456 A2 ES 2037747 T3	08-03-1990 18-08-1988 14-01-1992 18-02-1993 29-04-1993 17-08-1988 01-07-1993
US 4327188 A	27-04-1982	CA 1138404 A1 JP 1431459 C JP 56089844 A JP 62040061 B	28-12-1982 24-03-1988 21-07-1981 26-08-1987
US 2008203627 A1	28-08-2008	CN 101622053 A EP 2117680 A2 JP 2010519169 T US 2010234216 A1 WO 2008106014 A2	06-01-2010 18-11-2009 03-06-2010 16-09-2010 04-09-2008
WO 2010001065 A2	07-01-2010	FR 2933400 A1	08-01-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051971

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C04B35/478 C04B38/00 F01N3/28 B01D46/24
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 F01N B01D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 758 542 A (PARKER FREDERICK J [US]) 19 juillet 1988 (1988-07-19)	1-3,6-12
Y	colonne 3, ligne 38 - ligne 68; revendications 22-27; exemple 7; tableau 5 colonne 8, ligne 65 - ligne 68 colonne 7, ligne 29 - ligne 62 -----	4,5
Y	US 4 327 188 A (ENDO YASUHIKO ET AL) 27 avril 1982 (1982-04-27) exemple 7 -----	4,5
A	US 2008/203627 A1 (OGUNWUMI STEVEN BOLAJI [US] ET AL) 28 août 2008 (2008-08-28) alinéa [0063] - alinéa [0073]; exemples 1-4; tableaux 1,2 -----	1-12
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

X 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

¹⁰ 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

* 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

8 document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 janvier 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/01/2011

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

Bonneau, Sébastien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051971

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X,P	<p>WO 2010/001065 A2 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]; RAFFY STEPHANE [FR]) 7 janvier 2010 (2010-01-07) page 6, ligne 28 - page 7, ligne 13; revendications 9-18; exemple 3; tableau 1 -----</p>	<p>1-3,5,6, 8-12</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051971

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4758542	A	19-07-1988	AU 594614 B2	08-03-1990
			AU 1167588 A	18-08-1988
			CA 1294291 C	14-01-1992
			DE 3877221 D1	18-02-1993
			DE 3877221 T2	29-04-1993
			EP 0278456 A2	17-08-1988
			ES 2037747 T3	01-07-1993
US 4327188	A	27-04-1982	CA 1138404 A1	28-12-1982
			JP 1431459 C	24-03-1988
			JP 56089844 A	21-07-1981
			JP 62040061 B	26-08-1987
US 2008203627	A1	28-08-2008	CN 101622053 A	06-01-2010
			EP 2117680 A2	18-11-2009
			JP 2010519169 T	03-06-2010
			US 2010234216 A1	16-09-2010
			WO 2008106014 A2	04-09-2008
WO 2010001065	A2	07-01-2010	FR 2933400 A1	08-01-2010