

①② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

②② Date de dépôt : 07.12.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.06.14 Bulletin 14/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée — FR et CENTRE NATIONAL DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public
— FR.

⑦② Inventeur(s) : DEVILLE SYLVAIN et BOUVILLE FLO-
RIAN.

⑦③ Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤④ SUSPENSION DE PARTICULES DE NITRURE DE BORE.

⑤⑦ Procédé de fabrication d'une suspension dans lequel
on met en suspension un ensemble de particules céra-
miques dans une phase liquide, l'ensemble des particules
céramiques comportant, en pourcentage massique, plus de
70% de particules de nitrure de bore, la phase liquide com-
portant une quantité d'un éther de cellulose telle que le rap-
port R est supérieur à 0,0003 g/m² et inférieur à 0,004 g/m²,
avec

$R = (\text{masse d'éther de cellulose, en grammes}) / [(\text{surface} \\ \text{spécifique des particules de nitrure de bore, en m}^2/\text{g}) \times \\ (\text{masse des particules de nitrure de bore, en grammes})]$.



Suspension de particules de nitrure de bore

Domaine technique

La présente invention se rapporte à une suspension de particules de nitrure de bore (BN), en particulier de structure hexagonale ou cubique, et à une pièce frittée obtenue à partir d'une telle suspension. L'invention concerne également des procédés de fabrication d'une telle suspension et d'une telle pièce frittée.

Etat de la technique

Les pièces de nitrure de bore hexagonal sont connues pour leurs propriétés de stabilité à haute température, et pour leur conductivité thermique élevée.

Le nitrure de bore hexagonal présente également des propriétés tribologiques remarquables qui en font un agent lubrifiant performant.

Cependant, du fait de leur faible teneur en oxygène, il est difficile de réaliser des suspensions de particules de nitrure de bore qui présentent une quantité de particules de nitrure de bore élevée et de bonnes propriétés rhéologiques, en particulier une viscosité faible. Or une faible viscosité permet de réduire la quantité de défauts, après mise en forme de la suspension.

WO03/013845 décrit un procédé de fabrication d'une suspension qui contient jusqu'à 50% de matière sèche sous la forme de particules de nitrure de bore. Ce résultat est atteint grâce à l'utilisation de 0,5% à 5% d'un surfactant, comme un acide polycarboxylique, un silane, ou un composé organométallique.

Il existe un besoin permanent de réaliser des suspensions comportant une quantité élevée de particules de nitrure de bore et présentant une viscosité faible.

Un objet de l'invention est de satisfaire, au moins partiellement, ce besoin.

Résumé de l'invention

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une suspension, procédé dans lequel on met en suspension un ensemble de particules céramiques dans une phase liquide, l'ensemble des particules céramiques comportant, en pourcentage massique, plus de 70% de particules de nitrure de bore, la phase liquide comportant une quantité d'un éther de cellulose telle que le rapport R est supérieur à 0,0003 g/m² et inférieur à 0,004 g/m², avec

$$R = (\text{masse d'éther de cellulose, en grammes}) / [(\text{surface spécifique des particules de nitrure de bore, en m}^2/\text{g}) \times (\text{masse des particules de nitrure de bore, en grammes})].$$

Comme on le verra plus en détail dans la suite de la description, les inventeurs ont découvert, de façon inattendue, que la présence d'un éther de cellulose permet de fabriquer une suspension présentant des viscosités très faibles, quel que soit le gradient de cisaillement.

- 5 Un procédé de fabrication d'une suspension selon l'invention peut encore comporter, de préférence, une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes, suivant toutes les combinaisons possibles :
 - La quantité de particules céramiques est supérieure à 15%, de préférence supérieure à 20%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure à 30% et/ou inférieure à 10 50%, de préférence inférieure à 40%, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la suspension ;
 - Ledit ensemble de particules céramiques comporte, en pourcentage massique sur la base dudit ensemble, plus de 75%, de préférence plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, voire plus de 95% de particules de nitrure de bore ;
 - 15 - L'ensemble des particules de nitrure de bore présente
 - une taille médiane comprise entre 1 μm et 30 μm , et/ou
 - une surface spécifique comprise entre 1 m^2/g et 20 m^2/g , et/ou
 - une teneur en oxygène inférieure à 1,5%, sur la base de la masse de l'ensemble desdites particules et/ou
 - 20 - une teneur en B_2O_3 inférieure à 0,3%, sur la base de la masse de l'ensemble desdites particules ;
 - L'ensemble de particules céramiques comporte des particules d'un additif de frittage du nitrure de bore, de préférence en une quantité inférieure à 15%, de préférence inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5% et de préférence supérieure à 0,5%, sur la base de 25 la somme de la masse des particules de nitrure de bore et des particules d'additif de frittage du nitrure de bore ;
 - L'additif de frittage du nitrure de bore est de préférence choisi dans le groupe formé
 - de LaB_6 ,
 - des oxydes de lanthanides et/ou des oxydes des éléments Be, Mg, Ca, Sr, Ba, 30 Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Al, Si et de leurs mélanges, et
 - des nitrures de lanthanides et/ou des nitrures des éléments Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Al, Si, et de leurs mélanges, et
 - de leurs mélanges ;
 - L'additif de frittage du nitrure de bore est de préférence choisi dans le groupe formé de 35 LaB_6 , de Y_2O_3 , de Al_2O_3 , de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et des nitrures des éléments Mg, Ca, Ti, Zr, Si, Al et

de leurs mélanges, de préférence choisi dans le groupe formé de LaB_6 , de Y_2O_3 , de Al_2O_3 , de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et des nitrures des éléments Ti, Si, Al et leurs mélanges ;

- La quantité de phase liquide est supérieure à 40%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60% et/ou inférieure à 85%, de préférence inférieure à 80%, de préférence inférieure à 75%, de préférence inférieure à 70%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la suspension ;

- La phase liquide comporte un alcool, de préférence en une quantité inférieure à 10%, de préférence inférieure à 6% et de préférence supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, supérieure à 2%, de préférence supérieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la phase liquide ;

- Dans un mode de réalisation, la phase liquide est constituée, pour plus de 95%, plus de 98%, voire sensiblement 100% de sa masse d'eau, d'alcool et dudit éther de cellulose, et optionnellement d'un liant ;

- La fabrication de la phase liquide comporte une opération par laquelle on ajoute dans une solution moins de 10%, de préférence moins de 8%, voire moins de 7%, voire moins de 6%, voire moins de 5%, voire moins de 4% et plus de 0,1%, de préférence plus de 0,3%, de préférence plus de 0,4%, voire plus de 1% de particules solubles ;

- Lesdites particules solubles sont constituées, pour plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, voire sensiblement 100%, en pourcentage massique, de particules d'un liant et/ou d'un éther de cellulose ;

- Ladite solution est de préférence de l'eau ou un mélange d'eau et d'alcool ;

- L'éther de cellulose est un éther de cellulose de la famille des alkyls, de préférence une méthyl cellulose ou un éther de cellulose de la famille des hydroxyalkyls, de préférence une hydroxyethyl cellulose ;

- La quantité d'éther de cellulose est de préférence telle que le rapport R suivant :

$$\frac{\text{(masse d'éther de cellulose, en grammes)}}{\text{[(surface spécifique des particules de nitrure de bore, en m}^2\text{/g) x (masse des particules de nitrure de bore, en grammes)]}}$$

est supérieur à 0,0004 g/m², de préférence supérieur à 0,0005 g/m², de préférence supérieur à 0,0006 g/m² et inférieur à 0,035 g/m², de préférence inférieur à 0,003 g/m², de préférence inférieur à 0,002 g/m², voire inférieur à 0,0015 g/m² ;

- La quantité d'éther de cellulose est supérieure à 0,1%, voire supérieure à 0,3%, voire supérieure à 0,4% et/ou inférieure à 5%, voire inférieure à 4%, voire inférieure à 2,5%, voire inférieure à 2%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1%, en pourcentage massique sur la base de la masse desdites particules de nitrure de bore ;

- L'éther de cellulose est choisi pour qu'à une concentration de 2% en masse dans de l'eau, il présente une viscosité supérieure à 200 mPa.s et inférieure à 10000 mPa.s, de

préférence inférieure à 6000 mPa.s, de préférence inférieure à 4000 mPa.s. Cette viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre d'Hoppler ou d'un viscosimètre d'Ubbelohde ;

- De préférence, après la mise en suspension, le procédé comporte une application d'ultrasons, de préférence avec une énergie supérieure à 70 Wh/kg de suspension, de préférence supérieure à 100 Wh/kg, de préférence supérieure à 150 Wh/kg, de préférence tout en évitant que la température de la suspension dépasse 30°C.

L'invention concerne également une suspension comportant, voire constituée d'une phase liquide et d'un mélange de particules céramiques comportant, en pourcentage massique sur la base dudit mélange, plus de 70% de particules de nitrure de bore,

ladite suspension présentant une viscosité, mesurée en fonction du gradient de cisaillement, après 12 heures d'agitation, avec un point par seconde, sur un appareil Bohlin CVO 120, avec un montage à cylindres coaxiaux C33,7 DIN 53019, l'espace entre le mobile et la cuve étant égal à 0,150 mm, chaque mesure étant réalisée après un pré cisaillement de la suspension pendant 30 secondes à un gradient égal à 100 s⁻¹ et un temps de repos de 15 secondes ,

- inférieure à 8 Pa.s, de préférence inférieure à 6 Pa.s, de préférence inférieure à 4 Pa.s, de préférence inférieure à 3 Pa.s, de préférence inférieure à 2 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 1 s⁻¹, et/ou
- inférieure à 5 Pa.s, de préférence inférieure à 3,5 Pa.s, de préférence inférieure à 2,3 Pa.s, de préférence inférieure à 1,1 Pa.s, de préférence inférieure à 0,7 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 10 s⁻¹, et/ou
- inférieure à 3 Pa.s, de préférence inférieure à 2,1 Pa.s, de préférence inférieure à 1,3 Pa.s, de préférence inférieure à 0,65 Pa.s, de préférence inférieure à 0,45 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 20 s⁻¹, et/ou
- inférieure à 1,9 Pa.s, de préférence inférieure à 1,3 Pa.s, de préférence inférieure à 0,85 Pa.s, de préférence inférieure à 0,5 Pa.s, de préférence inférieure à 0,33 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 30 s⁻¹, et/ou
- inférieure à 1,3 Pa.s, de préférence inférieure à 0,9 Pa.s, de préférence inférieure à 0,65 Pa.s, de préférence inférieure à 0,42 Pa.s, de préférence inférieure à 0,27 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 40 s⁻¹, et/ou
- inférieure à 1 Pa.s, de préférence inférieure à 0,7 Pa.s, de préférence inférieure à 0,52 Pa.s, de préférence inférieure à 0,37 Pa.s, de préférence inférieure à 0,24 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 50 s⁻¹, et/ou
- inférieure à 0,9 Pa.s, de préférence inférieure à 0,62 Pa.s, de préférence inférieure à 0,45 Pa.s, de préférence inférieure à 0,34 Pa.s, de préférence inférieure à 0,22 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 60 s⁻¹, et/ou

- inférieure à 0,85 Pa.s, de préférence inférieure à 0,57 Pa.s, de préférence inférieure à 0,42 Pa.s, de préférence inférieure à 0,32 Pa.s, de préférence inférieure à 0,21 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 70 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,8 Pa.s, de préférence inférieure à 0,53 Pa.s, de préférence inférieure à 0,4 Pa.s, de préférence inférieure à 0,31 Pa.s, de préférence inférieure à 0,2 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 80 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,75 Pa.s, de préférence inférieure à 0,5 Pa.s, de préférence inférieure à 0,38 Pa.s, de préférence inférieure à 0,3 Pa.s, de préférence inférieure à 0,19 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 90 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,7 Pa.s, de préférence inférieure à 0,48 Pa.s, de préférence inférieure à 0,36 Pa.s, de préférence inférieure à 0,29 Pa.s, de préférence inférieure à 0,18 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1}

la viscosité étant mesurée, après ajustement de la quantité desdites particules céramiques de manière que cette quantité soit égale à 50% de la masse de la suspension.

- Cet ajustement peut en particulier résulter d'un ajout ou d'une extraction d'eau, par exemple par évaporation à une température inférieure ou égale à 30°C (pour ne pas provoquer de gélification de l'éther de cellulose). Il est nécessaire dans la mesure où la viscosité dépend notamment de la quantité de particules céramiques.

Une suspension selon l'invention peut en particulier être fabriquée suivant un procédé selon l'invention, ce dernier pouvant être adapté pour que la suspension présente une ou plusieurs des caractéristiques optionnelles décrites ci-après.

Une suspension selon l'invention peut encore comporter, de préférence, une, et de préférence plusieurs, des caractéristiques optionnelles suivantes, suivant toutes les combinaisons possibles :

- Les particules céramiques représentent plus de 90%, de préférence plus de 95%, voire plus de 99%, voire sensiblement 100% de la masse des particules en suspension ;
- Le mélange de particules céramiques comporte, en pourcentage massique sur la base dudit mélange, plus de 75%, de préférence plus de 80%, de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, voire plus de 95% de particules de nitrure de bore ;
- La suspension contient moins de 15% en masse de particules d'additif de frittage du nitrure de bore, sur la base de la somme de la masse des particules de nitrure de bore et de la masse des particules d'additif de frittage du nitrure de bore ;
- La suspension contient moins de 25%, de préférence moins de 20%, de préférence moins de 15%, de préférence moins de 10%, de préférence moins de 5% de particules céramiques autres que les particules de nitrure de bore, sur la base de la masse des

particules céramiques de la suspension. De préférence, la suspension ne comporte pas d'autres particules céramiques que les particules de nitrure de bore et d'additif de frittage du nitrure de bore ;

- La quantité de particules céramiques est supérieure à 15%, de préférence supérieure à 20%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure à 30% et/ou inférieure à 50%, de préférence inférieure à 40%, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la suspension ;
- L'ensemble des particules de nitrure de bore présente
 - une taille médiane comprise entre 1 μm et 30 μm , et/ou
 - une surface spécifique comprise entre 1 mm^2/g et 20 mm^2/g ;
- L'additif de frittage du nitrure de bore est de préférence choisi dans le groupe formé
 - de LaB_6 ,
 - des oxydes de lanthanides et/ou des oxydes des éléments Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Al, Si et de leurs mélanges, et
 - des nitrures de lanthanides et/ou des nitrures des éléments Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Al, Si, et de leurs mélanges, et
 - de leurs mélanges ;
- L'additif de frittage du nitrure de bore est de préférence choisi dans le groupe formé de LaB_6 , de Y_2O_3 , d' Al_2O_3 , de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et des nitrures des éléments Mg, Ca, Ti, Zr, Si, Al et de leurs mélanges, de préférence choisi dans le groupe formé de LaB_6 , de Y_2O_3 , d' Al_2O_3 , de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et des nitrures des éléments Ti, Si, Al et de leurs mélanges ;
- La quantité d'additif de frittage du nitrure de bore est de préférence inférieure à 15%, de préférence inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5% et de préférence supérieure à 0,5%, sur la base de la somme de la masse des particules de nitrure de bore et des particules d'additif de frittage du nitrure de bore ;
- La quantité de phase liquide est supérieure à 40%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60% et/ou inférieure à 85%, de préférence inférieure à 80%, de préférence inférieure à 75%, de préférence inférieure à 70%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la suspension ;
- La phase liquide comporte un alcool, de préférence en une quantité inférieure à 10%, de préférence inférieure à 6% et/ou supérieure à 0,5%, de préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 2%, de préférence supérieure à 3%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la phase liquide ;
- Les particules de nitrure de bore de la suspension comportent, sur au moins une partie de leur surface, un éther de cellulose hydraté.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une pièce comportant les étapes suivantes :

- a) fabrication d'une suspension, le procédé de fabrication de la suspension et/ou ladite suspension étant selon l'invention,
- b) mise en forme de la suspension sous la forme d'une préforme,
- c) optionnellement séchage de ladite préforme,
- d) optionnellement frittage de la préforme afin d'obtenir une pièce frittée.

L'invention porte enfin sur la préforme obtenue à la fin de l'étape b) et sur une pièce frittée obtenue à l'issue de l'étape d).

Définitions

- Par « particule », on entend un produit solide individualisé dans une poudre ou dans une suspension.
- On appelle « matériau céramique » tout matériau non métallique et non organique. Une « particule céramique » est une particule constituée pour plus de 90% de sa masse par un matériau céramique. De préférence, selon l'invention, une « particule céramique » est constituée pour sensiblement 100% de sa masse par un matériau céramique.
- On appelle « précurseur » d'un additif de frittage du nitrure de bore, un constituant apte à fournir ledit additif lors de la fabrication d'une suspension et/ou d'une préforme et/ou d'une pièce frittée selon l'invention. Par exemple, le carbonate de calcium CaCO_3 est un précurseur possible de l'oxyde de calcium CaO .
- On appelle « frittage » la consolidation par traitement thermique à plus de 1100°C d'une pièce crue (ou « préforme »), avec éventuellement une fusion, partielle ou totale, de certains de ses constituants (mais pas de tous ses constituants, de sorte que la pièce crue n'est pas transformée en une masse liquide).
- On appelle « taille médiane » d'un ensemble de particules, généralement notée D_{50} , la taille divisant les particules de cet ensemble en première et deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne comportant que des particules présentant une taille supérieure, ou inférieure respectivement, à la taille médiane. La taille médiane peut par exemple être évaluée à l'aide d'un granulomètre laser.
- Par « impuretés », on entend les constituants inévitables, introduits nécessairement avec les matières premières. En particulier, une particule de nitrure de bore peut comporter de l'oxygène ou du B_2O_3 .

Par « contenant un », « comprenant un » ou « comportant un », on entend « comportant au moins un », sauf indication contraire.

Brève description des figures

D'autres objets, aspects, propriétés et avantages de la présente invention apparaîtront encore à la lumière de la description et des exemples qui suivent, et à l'examen du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 représente une courbe de défloculation ;
- 5 - la figure 2 représente des courbes de viscosité, en fonction du gradient de cisaillement, pour différentes suspensions.

Description détaillée

Procédé de fabrication d'une suspension

Pour fabriquer une suspension selon l'invention, on peut procéder de la manière suivante :

- 10 De préférence, on commence par préparer un mélange particulaire sec comportant en particulier les particules céramiques (et en particulier les particules de nitrure de bore et les particules d'additif de frittage du nitrure de bore), de préférence des particules d'éther de cellulose (l'éther de cellulose pouvant également être introduit sous forme liquide, dans un mode de réalisation non préféré), et optionnellement des particules de liant (le liant pouvant
- 15 également être introduit sous forme liquide).

La poudre d'additif de frittage du nitrure de bore utilisée présente de préférence une taille médiane inférieure à la taille médiane de la poudre de particules de nitrure de bore, de préférence une taille médiane au moins dix fois inférieure à la taille médiane de la poudre de particules de nitrure de bore.

- 20 Les particules de nitrure de bore représentent de préférence plus de 85%, de préférence plus de 90%, de préférence plus de 95% de la masse des particules céramiques dudit mélange particulaire. Le complément à 100% est de préférence constitué, pour plus de 90% en masse, voire sensiblement 100%, de particules d'un additif de frittage du nitrure de bore.

- La poudre de nitrure de bore comporte de préférence, avant mélange, une teneur massique
- 25 en oxygène inférieure à 1,5%, de préférence inférieure à 1%, de préférence inférieure à 0,5%. Avantageusement, les propriétés du produit fritté obtenu après mise en forme de la suspension et frittage, en particulier les propriétés thermiques, en sont améliorées.

La poudre de nitrure de bore présente de préférence, avant mélange, une teneur massique en B_2O_3 inférieure à 0,3%.

- 30 Les particules d'additif de frittage du nitrure de bore représentent de préférence entre 0,5% et 15%, de préférence entre 0,5% et 10%, de préférence entre 0,5% et 5%, de la masse de la somme desdites particules de nitrure de bore et desdites particules d'additif de frittage du nitrure de bore. Ces additifs de frittage peuvent optionnellement être introduits sous la forme de précurseurs.

Les particules céramiques autres que les particules de nitrure de bore et d'additif de frittage du nitrure de bore représentent de préférence moins de 20%, de préférence moins de 15%, de préférence moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 1%, voire sensiblement 0% de la masse des particules céramiques dudit mélange particulaire.

- 5 Les particules autres que les particules céramiques représentent de préférence moins de 10%, de préférence moins de 8%, voire moins de 7%, voire moins de 6%, voire moins de 5%, voire moins de 4% et/ou plus de 0,1%, de préférence plus de 0,3%, de préférence plus de 0,4%, voire plus de 1% de la masse dudit mélange particulaire.

Elles peuvent en particulier comprendre des particules d'éther de cellulose et/ou des
10 particules de liant.

Dans un mode de réalisation préféré, les particules de nitrure de bore, d'additif de frittage, d'éther de cellulose, et de liant représentent ensemble plus de 80%, plus de 90%, plus de 95%, plus de 99%, voire sensiblement 100% de la masse du mélange particulaire.

Après mélange des différentes particules, une solution, de préférence de l'eau ou un
15 mélange d'eau et d'alcool, est versée dans ledit mélange sec, de préférence de façon lente.

La quantité de la solution est de préférence supérieure à 40%, voire supérieure à 50%, de préférence supérieure à 60% et/ou inférieure à 85%, de préférence inférieure à 80%, de préférence inférieure à 75%, de préférence inférieure à 70%, en pourcentage en masse sur la base de la masse de la suspension.

- 20 La solution contient de préférence plus de 50%, de préférence plus de 60%, de préférence plus de 70%, de préférence plus de 80%, de préférence plus de 90%, voire plus de 95%, ou plus de 98% d'eau, sur la base de la masse de la solution ajoutée. Dans un mode de réalisation, la solution est de l'eau.

La solution peut comporter un alcool, de préférence en une quantité supérieure à 0,5%, de
25 préférence supérieure à 1%, de préférence supérieure à 2%, de préférence supérieure à 3%, et/ou inférieure à 10%, voire moins de 6%, en masse sur la base de la masse de la solution ajoutée. De préférence ledit alcool est choisi dans le groupe formé par le méthanol, l'éthanol et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation, la solution ne comporte pas d'alcool.

- 30 La quantité d'éther de cellulose est variable en fonction de la surface spécifique des particules de nitrure de bore, en m^2/g , et de la masse des particules de nitrure de bore.

Que l'éther de cellulose ou le liant soient introduits sous forme de particules ou sous forme liquide, leurs quantités respectives sont de préférence déterminées de manière que la suspension comporte

- une quantité d'éther de cellulose supérieure à 0,1%, voire supérieure à 0,3%, voire supérieure à 0,4% et/ou inférieure à 5%, voire inférieure à 4%, voire inférieure à 2,5%, voire inférieure à 2%, voire inférieure à 1,5%, voire inférieure à 1%, en pourcentage massique sur la base de la masse desdites particules de nitrure de bore ; et/ou
- 5 - plus de 0,1%, de préférence plus de 0,5%, et/ou moins de 5% d'un liant, de préférence temporaire, en pourcentage massique sur la base de la masse des particules céramiques.

Une teneur limitée en éther de cellulose évite avantageusement de former un gel.

Avantageusement, les teneurs en liant ci-dessus améliorent la résistance mécanique de la préforme obtenue à partir de la suspension. Les liants temporaires classiquement utilisés
10 pour la fabrication de produits frittés peuvent être mis en œuvre, par exemple l'alcool polyvinylique (APV), les polyéthylènes glycol (PEG), ou une gomme naturelle, par exemple la gomme de xanthane.

Un agent anti-moussant peut être ajouté dans la suspension, de préférence en une quantité supérieure à 0,05%, de préférence supérieure à 0,1%, voire supérieure à 0,5% et/ou
15 inférieure à 1%, en pourcentage massique sur la base de la masse des particules céramiques.

Les agents anti-moussants classiquement utilisés pour la fabrication de produits frittés par coulage en barbotine peuvent être mis en œuvre, par exemple le CONTRASPUM CONC. commercialisé par la société Zschimmer et Schwarz.

20 De préférence, l'éther de cellulose, le liant et l'agent anti-moussant sont temporaires, c'est-à-dire disparaissent pendant les étapes de fabrication ultérieures, en pouvant laisser toutefois subsister quelques traces.

De préférence, pendant toute la préparation, les différents constituants de la suspension sont ajoutés sous agitation.

25 Le mélange des différents constituants de la suspension peut être effectué suivant toute technique connue de l'homme du métier, par exemple avec un mélangeur, un turbulatur, ou un broyeur à jarre avec des billes. En fonction de l'efficacité de la technique de mélange, le temps de mélange peut être différent. Par exemple, si le mélange est effectué à l'aide d'un broyeur à jarre avec des billes et pour un taux de matière sèche inférieure ou égal à 30%, le
30 temps de mélange est de préférence supérieur à 6,5 jours. Ce temps de mélange peut être réduit de manière très importante à l'aide d'un passage de la suspension aux ultrasons, avec une énergie de préférence supérieure à 70 Wh/kg de suspension, de préférence supérieure à 100 Wh/kg, de préférence supérieure à 150 Wh/kg, tout en évitant que la température de la suspension dépasse 30°C. Un système de refroidissement, par exemple une circulation
35 d'eau, peut être prévue pour limiter l'augmentation de la température.

Si un gel se forme suite à une élévation de la température, il convient attendre que la température redescende et d'appliquer à nouveau les ultrasons, un contrôle de la température de la suspension étant effectué lors du mélange. Le temps de mélange peut ainsi passer de 6 jours à 14 minutes dont 7 minutes sous ultrasons avec une énergie appliquée égale à 150 Wh/kg de suspension.

Pendant le mélange, le pH de la suspension est de préférence compris entre 3 et 12. La dégradation de l'éther de cellulose en est avantageusement réduite, voire supprimée. Le pH peut être ajusté par ajout d'acide(s) et/ou de base(s), de préférence à l'aide d'acide(s) et/ou de base(s) faible(s).

- 10 Après mélange, les inventeurs ont constaté que l'éther de cellulose assurait une défloculation particulièrement efficace.

Bien entendu, l'éther de cellulose et/ou le liant et/ou l'agent anti-moussant peuvent être également introduits sous forme liquide.

Procédé de fabrication d'une pièce frittée

- 15 Un procédé de fabrication d'une pièce frittée selon l'invention comporte les étapes a) à d) mentionnée ci-dessus.

L'étape a) peut consister en un procédé de fabrication d'une suspension selon l'invention.

L'étape b) peut être précédée d'une étape d'élimination des bulles d'air, de préférence sous vide ou sous ultrasons.

- 20 **A l'étape b)**, la mise en forme peut être effectuée selon toute technique connue de l'homme du métier, par exemple :

- le coulage en barbotine,
- le coulage sous vibration,
- la granulation, mettant par exemple en œuvre des malaxeurs, des granulateurs,
- 25 des granulateurs à lit fluidisé, ou des disques de granulation, ou encore une congélation de gouttes de barbotine ou « freeze granulation » en anglais,
- l'atomisation,
- la congélation suivie d'une sublimation de la phase liquide,
- les procédés de gélification,
- 30 - les procédés de moulage par injection ou extrusion, et
- les mises en forme faisant intervenir un pressage, comme le pressage unidirectionnel, le pressage isostatique à froid, le pressage isostatique à chaud, le pressage à chaud, le SPS (« Spark Plasma Sintering » en anglais).

Les mises en forme faisant intervenir un pressage peuvent être réalisées par exemple après atomisation d'une suspension selon l'invention et obtention de granules (qui seront ensuite pressés).

A l'étape c), optionnelle, la préforme peut être séchée selon toute technique connue, par exemple en étuve.

De préférence, la température et/ou la durée de l'étape de séchage sont adaptées de manière à ce que l'humidité résiduelle dans la préforme soit inférieure à 2 %, voire inférieure à 1,5 %.

A l'étape d), optionnelle, la préforme peut être frittée selon toute technique connue. De préférence, la température de frittage est comprise entre 1600°C et 2300°C, et l'atmosphère lors du frittage est de préférence inerte ou partiellement réductrice. De préférence le frittage est effectué sous azote.

De préférence, la durée de frittage est comprise entre 1 et 5 heures. Une durée de frittage égale à 2 heures est bien adaptée.

Exemples

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

Protocoles de mesure

La taille médiane des particules d'une poudre est mesurée à l'aide d'un granulomètre laser HORIBA.

La surface spécifique d'une poudre est calculée par la méthode BET (Brunauer Emmet Teller) telle que décrite dans Journal of American Chemical Society 60 (1938), pages 309 à 316.

Première série d'exemples

Les matières premières suivantes ont été utilisées :

- une poudre de nitrure de bore hexagonal, Très BN[®] PUHP3008, commercialisée par Saint-Gobain Ceramic Material, présentant une teneur en nitrure de bore supérieure à 99% en masse, une taille médiane de particules égale à 8 µm, une surface spécifique égale à 6 m²/g, une teneur massique en oxygène inférieure à 0,5%, et une teneur massique en B₂O₃ inférieure à 0,1%.
- une poudre d'une hydroxyéthyl cellulose : la tylose TH4000P2, commercialisée par la société Shin Etsu,
- une poudre de méthyl cellulose : la Methocel A4000, commercialisée par la société Dow,
- du DARVAN 811, un polyacrylate de sodium sous forme liquide, commercialisé par la société R.T. Vanderbilt,

- du polyéthylène glycol 4000, ou PEG4000, sous forme liquide, avec un taux de matière active égal à 32%.

Plusieurs mélanges ont été réalisés, en mettant en œuvre le protocole suivant :

- 5 Pour l'exemple 1, hors invention, la poudre de nitrure de bore, le PEG4000 (2% en masse de la masse de la poudre de nitrure de bore) ont été mélangés.

Pour les exemples 2 à 6, la poudre de nitrure de bore, la tylose TH4000P2, le PEG4000 (2% en masse de la masse de la poudre de nitrure de bore) ont été mélangés.

- 10 Pour les exemples 7 et 8, la poudre de nitrure de bore, la Methocel A4000, le PEG4000 (2% en masse de la masse de la poudre de nitrure de bore) ont été mélangés.

Puis pour chacun des exemples 1, 2, 4 à 6, une solution d'eau et d'éthanol pur à 95 % en volume a été ajoutée au mélange de poudres. Pour les exemples 3, 6 et 7, seule de l'eau a été ajoutée au mélange de poudres.

- 15 Dans tous ces exemples, le pourcentage de poudre de nitrure de bore sur la base de la masse totale de la suspension (hors éthanol) est sensiblement constant, d'environ 32%.

Le tableau 1 suivant précise les quantités des différents constituants.

	Ex 1(*)	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6 (*)	Ex 7	Ex 8
Poudre de Très BN® PUHP3008 (g)	23,78	23,81	23,81	23,8	23,9	24,07	23,8	23,86
PEG 4000, sous forme liquide (g)	0	0,486	0,486	0,47	0,49	0,49	0,462	0,475
ethanol (g)	1,43	1,6	-	1,37	1,7	1,38	0	0
eau (g)	50,02	50,1	51,7	50,2	50,1	50,2	50,15	50
Tylose TH4000P2 (g)	0	0,121	0,121	0,24	0,476	0,73	0	0
Methocel A4000 (g)	0	0	0	0	0	0	0,122	0,245
% poudre de nitrure de bore sur la base de la masse totale de la suspension (%)	31,6	31,3	31,3	31,3	31,2	31,3	31,9	32,0
% de tylose TH4000P2 sur la base de la masse de la poudre de BN (%)	-	0,51	0,51	1,00	1,99	3,03	-	-
% de Methocel A4000 sur la base de la masse de la poudre de BN (%)	-	-	-	-	-	-	0,51	1,02
R (en g/m ²)	0	0,00085	0,00085	0,00168	0,00332	0,00505	0,00085	0,00171
Energie appliquée à la suspension par ultrasons (Wh/kg)	155	153	153	153	152	152	157	156

(*) : hors invention

Tableau 1

On a ensuite procédé à une agitation dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 heures.

Puis des ultrasons ont été appliqués à chaque suspension obtenue, de la manière suivante :
 Le récipient contenant la suspension a été posé dans une cuve remplie d'eau d'un appareil à ultrasons Digital Sonifier 250, commercialisé par la société Branson. L'intensité des ultrasons a été réglée à 50% de l'intensité maximale, soit un réglage sur une puissance égale à 100 Watt. Les ultrasons ont été appliqués pendant 1,5 seconde, puis arrêtés pendant 1,5 seconde, ce cycle étant répété pendant 14 minutes. A l'issue de ce cycle, l'eau de la cuve a atteint une température égale à 30°C. L'énergie appliquée à la suspension était comprise entre 150 et 160 Wh/kg de suspension.

La suspension a ensuite été maintenue sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 12 h. Puis la viscosité a été mesurée à un gradient de cisaillement égal à 150 s⁻¹, sur un appareil Bohlin CVO 120, avec un montage à cylindres coaxiaux C33,7 DIN 53019, l'espacement entre le mobile et la cuve étant égal à 0,150 mm. Un pré cisaillement a été appliqué à la suspension pendant 30 secondes à 100 s⁻¹ et un temps de repos de 15 secondes a été appliqué avant la mesure de viscosité à un gradient de cisaillement égal à 150 s⁻¹.

Pour chaque suspension, six mesures ont été réalisées à 5 secondes d'intervalle puis moyennées afin d'obtenir les valeurs de viscosité. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2 suivant.

	Ex 1(*)	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5 (*)	Ex 6	Ex 7	Ex 8
Viscosité à un gradient de cisaillement de 150 s ⁻¹ (Pa.s)	0,162	0,0083	0,0082	0,013	0,045	0,151	0,0059	0,0108

(*) : hors invention

Tableau 2

Ces valeurs permettent de tracer, pour chacun des éthers de cellulose utilisés, une courbe de défloculation, bien connue de l'homme du métier, comme représenté sur la figure 1. Sur ladite figure 1, l'axe des abscisses représente la valeur de R en g/m², et l'axe des ordonnées représente la viscosité, V, mesurée à un gradient de cisaillement G égal à 150 s⁻¹, en Pa.s.

La courbe représentée à l'aide de losanges est celle obtenue avec la Tylose TH4000P2, et la courbe représentée à l'aide de croix est celle obtenue avec la Methocel A4000.

Ces essais permettent de constater que :

- la présence d'un éther de cellulose permet de réduire la viscosité de la suspension ;
- il est préférable que la teneur en éther de cellulose soit inférieure à 4%, de préférence inférieure à 3%, de préférence inférieure à 2%, de préférence inférieure à 1%, voire inférieure à 0,8%, en pourcentage massique sur la base

de la masse desdites particules de nitrure de bore, une teneur comprise entre 0,5% et 1% fournissant les meilleurs résultats.

Deuxième série d'exemples

- 5 Une deuxième série d'exemples a été réalisée avec des suspensions plus chargées en particules de nitrure de bore : Les exemples 9 et 10 selon l'invention et l'exemple 11, hors invention, ont été réalisés, suivant le même protocole que celui utilisé pour les exemples 1 à 8, les ultrasons ayant été appliqués trois fois 14 minutes, soit une énergie appliquée comprise entre 332 et 347 Wh/kg de suspension.

10

	Ex 9	Ex 10	Ex 11(*)
Poudre de Très BN® PUHP3008 (g)	51,000	50,700	49,900
PEG 4000 (g)	1,027	-	-
Ethanol (g)	3,020	-	-
eau (g)	49,90	49,90	53,960
tylose TH4000P2 (g)	0,5	-	-
Methocel A4000 (g)	-	0,256	-
DARVAN 811 (g)	-	-	6,6
% poudre de nitrure de bore sur la base de la masse totale de la suspension (%)	48,4	50,3	45,2
% de tylose TH4000P2 sur la base de la masse de la poudre de BN (%)	0,98	-	-
% de Methocel A4000 sur la base de la masse de la poudre de BN (%)	-	0,50	-
% de DARVAN 811 sur la base de la masse de la poudre de BN (%)	-	-	13,23
R (g/m ²)	0,00163	0,00084	-

(*) : hors invention

Tableau 3

Après 12 heures d'agitation, la viscosité de la suspension est mesurée en fonction du gradient de cisaillement, sur le même appareil que celui utilisé pour les exemples 1 à 8. Un pré cisaillement est appliqué à la suspension pendant 30 secondes à 100 s^{-1} et un temps de repos de 15 secondes est appliqué avant les mesures de viscosité à différents gradients de cisaillement, compris entre $0,05 \text{ s}^{-1}$ à 600 s^{-1} , avec un point par seconde.

15

La figure 2 décrit la courbe de viscosité obtenue pour chacun des exemples 9 à 11, ainsi que les mesures réalisées dans WO03/013845, l'axe des abscisses représente le gradient de cisaillement G, en s^{-1} , et l'axe des ordonnées représente la viscosité, V, en Pa.s.

20 L'efficacité de la dispersion obtenue grâce à l'utilisation d'un éther de cellulose apparaît clairement sur cette figure : la viscosité d'une suspension de nitrure de bore selon l'invention est systématiquement plus faible que celle des barbotines réalisées dans WO03/013845, de

plus d'un ordre de grandeur, et également plus faible que celle de l'exemple 11 hors invention.

Comme cela apparaît clairement à présent, le procédé selon l'invention permet la réalisation de suspensions de particules de nitrure de bore présentant de bonnes propriétés
5 rhéologiques, notamment une viscosité faible et une bonne stabilité, même avec un taux de matière sèche élevé.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples et modes de réalisation décrits ci-dessus. Les différents modes de réalisation peuvent notamment être combinés.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une suspension dans lequel on met en suspension un ensemble de particules céramiques dans une phase liquide, l'ensemble des particules
5 céramiques comportant, en pourcentage massique, plus de 70% de particules de nitrure de bore, la phase liquide comportant une quantité d'un éther de cellulose telle que le rapport R est supérieur à 0,0003 g/m² et inférieur à 0,004 g/m², avec
$$R = (\text{masse d'éther de cellulose, en grammes}) / [(\text{surface spécifique des particules de nitrure de bore, en m}^2/\text{g}) \times (\text{masse des particules de nitrure de bore, en grammes})].$$
- 10 2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le rapport R est supérieur à 0,0004 g/m² et inférieur à 0,035 g/m².
3. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le rapport R est supérieur à 0,0006 g/m² et inférieur à 0,002 g/m².
- 15 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'ensemble de particules céramiques comporte plus de 85% de particules de nitrure de bore, en pourcentage massique.
5. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'ensemble de particules céramiques comporte plus de 95% de particules de nitrure de bore, en pourcentage massique.
- 20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'éther de cellulose est de la famille des alkyls ou de la famille des hydroxyalkyls.
7. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'éther de cellulose est une méthyl cellulose ou une hydroxyethyl cellulose.
- 25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comportant une application d'ultrasons avec une énergie supérieure à 70 Wh/kg de suspension.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'ensemble des particules céramiques comporte une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 15% de particules d'un additif de frittage du nitrure de bore, en pourcentage massique sur la base de la somme de la masse des particules de nitrure de bore et des
30 particules d'additif de frittage du nitrure de bore.

10. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'ensemble des particules céramiques comporte une quantité inférieure à 5% de particules d'un additif de frittage du nitrure de bore, en pourcentage massique sur la base de la somme de la masse des particules de nitrure de bore et des particules d'additif de frittage du nitrure de bore.
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des deux revendications immédiatement précédentes, dans lequel l'additif de frittage du nitrure de bore est choisi dans le groupe formé
- de LaB_6 ,
 - des oxydes de lanthanides et/ou des oxydes des éléments Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Al, Si et de leurs mélanges, et
 - 10 - des nitrures de lanthanides et/ou des nitrures des éléments Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Al, Si, et de leurs mélanges, et
 - de leurs mélanges.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la quantité de particules céramiques est supérieure à 15% et inférieure à 50%, en pourcentage
- 15 massique sur la base de la masse de la suspension.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase liquide comporte un alcool, en une quantité supérieure à 0,5% et inférieure à 10%, en pourcentage massique sur la base de la masse de la phase liquide.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
- 20 l'ensemble des particules de nitrure de bore présente
- une taille médiane comprise entre 1 μm et 30 μm , et/ou
 - une surface spécifique comprise entre 1 m^2/g et 20 m^2/g , et/ou
 - une teneur en oxygène inférieure à 1,5%, et/ou
 - une teneur en B_2O_3 inférieure à 0,3%.
- 25 15. Procédé de fabrication d'une pièce comportant les étapes suivantes :
- a) fabrication d'une suspension selon l'une quelconque des revendications précédentes,
 - b) mise en forme de la suspension sous la forme d'une préforme,
 - c) optionnellement séchage de ladite préforme,
 - 30 d) optionnellement frittage de la préforme afin d'obtenir une pièce frittée.
16. Suspension comportant une phase liquide et un mélange de particules céramiques comportant, en pourcentage massique sur la base dudit mélange, plus de 70% de

particules de nitrure de bore, ladite suspension présentant une viscosité, mesurée en fonction du gradient de cisaillement, après 12 heures d'agitation, avec un point par seconde, sur un appareil Bohlin CVO 120, avec un montage à cylindres coaxiaux C33,7 DIN 53019, l'espace entre le mobile et la cuve étant égal à 0,150 mm, chaque mesure

5 étant réalisée après un pré cisaillement de la suspension pendant 30 secondes à un gradient égal à 100 s^{-1} et un temps de repos de 15 secondes,

- inférieure à 8 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 1 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 5 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 10 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 3 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 20 s^{-1} , et/ou
- 10 - inférieure à 1,9 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 30 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 1,3 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 40 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 1 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 50 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,9 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 60 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,85 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 70 s^{-1} , et/ou
- 15 - inférieure à 0,8 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 80 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,75 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 90 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,7 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1}

la viscosité étant mesurée, après ajustement de la quantité desdites particules céramiques de manière que cette quantité soit égale à 50% de la masse de ladite suspension.

20 17. Suspension selon la revendication précédente présentant une viscosité,

- inférieure à 3 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 1 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 1,1 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 10 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,65 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 20 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,5 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 30 s^{-1} , et/ou
- 25 - inférieure à 0,42 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 40 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,37 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 50 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,34 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 60 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,32 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 70 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,31 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 80 s^{-1} , et/ou
- 30 - inférieure à 0,3 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 90 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,29 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} .

18. Suspension selon la revendication précédente présentant une viscosité,

- inférieure à 2 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 1 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,7 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 10 s^{-1} , et/ou
- 35 - inférieure à 0,45 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 20 s^{-1} , et/ou

5

- inférieure à 0,33 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 30 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,27 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 40 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,24 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 50 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,22 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 60 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,21 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 70 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,2 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 80 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,19 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 90 s^{-1} , et/ou
- inférieure à 0,18 Pa.s, à un gradient de cisaillement de 100 s^{-1}

1/1

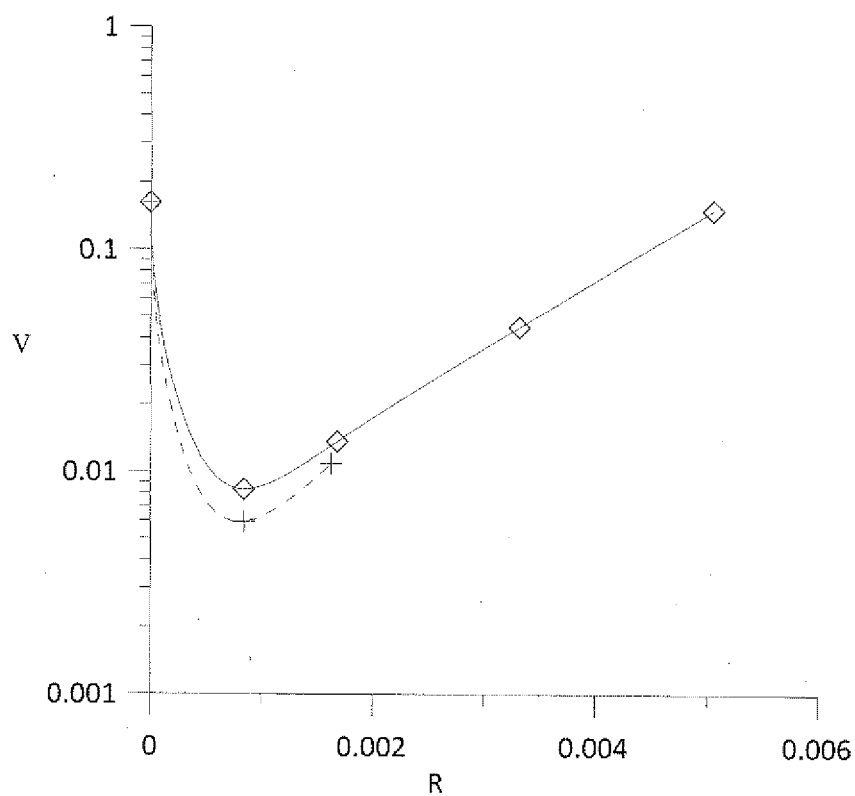


Fig. 1

5

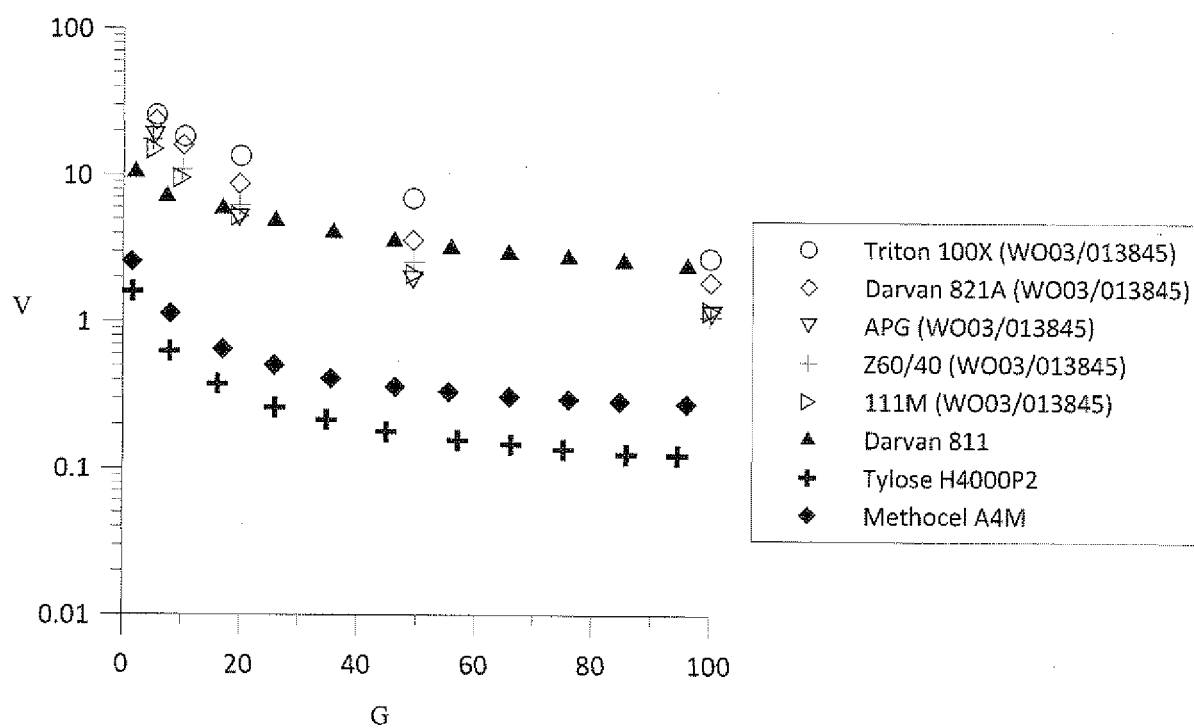


Fig. 2

10



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 776282
FR 1261778

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 10 2005 020940 A1 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 9 novembre 2006 (2006-11-09) * alinéa [0035] - alinéa [0037] *	1-18	C04B35/583 C01B21/064
X	JP H08 127793 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 21 mai 1996 (1996-05-21) * abrégé *	1-15	
A,D	WO 03/013845 A1 (SAINT GOBAIN CERAMICS [US]) 20 février 2003 (2003-02-20) * page 5, ligne 22 - ligne 26; figure 2 *	1-15	
X	DE 103 26 769 B3 (ESK CERAMICS GMBH & CO KG [DE]) 11 novembre 2004 (2004-11-11) * alinéa [0026]; exemples 7, 14, 15 *	16-18	
X	JP H06 219714 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 9 août 1994 (1994-08-09) * tableau 1 *	16-18	
X	JP 2007 191337 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 2 août 2007 (2007-08-02) * abrégé; exemple 2; tableau 1 *	16-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C04B C01B
X	JP S63 45104 A (KAWASAKI STEEL CO; TELNITE LTD) 26 février 1988 (1988-02-26) * figure 1 *	16-18	
X	JP S55 29506 A (NIPPON KOKUEN KOGYO KK) 1 mars 1980 (1980-03-01) * exemples *	16-18	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 mai 2013		Munro, Brian	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1261778 FA 776282**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **15-05-2013**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102005020940 A1	09-11-2006	DE 102005020940 A1	09-11-2006
		WO 2006117117 A1	09-11-2006

JP H08127793	A	21-05-1996	AUCUN

WO 03013845	A1	20-02-2003	CA 2455794 A1
			20-02-2003
		CN 1538908 A	20-10-2004
		CN 101003436 A	25-07-2007
		EP 1417093 A1	12-05-2004
		EP 2511091 A2	17-10-2012
		JP 4468695 B2	26-05-2010
		JP 2004537489 A	16-12-2004
		JP 2009035484 A	19-02-2009
		JP 2010059055 A	18-03-2010
		US 2003073769 A1	17-04-2003
		WO 03013845 A1	20-02-2003

DE 10326769	B3	11-11-2004	BR PI0411331 A
			25-07-2006
		CN 1805808 A	19-07-2006
		DE 10326769 B3	11-11-2004
		HK 1093706 A1	06-02-2008
		JP 2006527090 A	30-11-2006
		KR 20060052701 A	19-05-2006
		US 2007054057 A1	08-03-2007
		WO 2004110680 A2	23-12-2004
		ZA 200509889 A	26-03-2008

JP H06219714	A	09-08-1994	AUCUN

JP 2007191337	A	02-08-2007	JP 4307451 B2
			05-08-2009
		JP 2007191337 A	02-08-2007

JP S6345104	A	26-02-1988	AUCUN

JP S5529506	A	01-03-1980	AUCUN
