

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-536014
(P2004-536014A)

(43) 公表日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int.C1.⁷

C03C 25/42
B01J 35/06
C03C 25/10
D02G 3/18
D03D 15/12

F 1

C03C 25/02
B01J 35/06
D02G 3/18
D03D 15/12
D06M 11/46

T
F
A

テーマコード(参考)

4 G 06 0
4 G 06 2
4 G 06 9
4 L 03 1
4 L 03 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-515470 (P2003-515470)
(86) (22) 出願日 平成14年7月24日 (2002.7.24)
(85) 翻訳文提出日 平成16年1月26日 (2004.1.26)
(86) 國際出願番号 PCT/FR2002/002644
(87) 國際公開番号 WO2003/010106
(87) 國際公開日 平成15年2月6日 (2003.2.6)
(31) 優先権主張番号 01/09902
(32) 優先日 平成13年7月25日 (2001.7.25)
(33) 優先権主張国 フランス(FR)

(71) 出願人 504031724
サンゴバン クワルツ
フランス国、エフー92400 クールブ
ボワ、アブニュ ダルザス、18
(71) 出願人 501399290
サンゴバン ペトロテックス フランス
ソシエテ アノニム
フランス国、エフー73000 シャンベ
リー、アブニュ デ フォラ、130
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敏
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を備えた鉱物纖維

(57) 【要約】

本発明は、本質的に鉱物のミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を備えた鉱物纖維、並びにかかる纖維および隨意にバインダーのような有機構成成分を含みしかも少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ に等しい好ましくは少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ に等しい比表面積を有する製品に関する。

本発明はまた、このように被覆された纖維を形成させる方法であって、裸纖維を、有機構築基とミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を構成する物質の少なくとも1種の前駆体とを有する組成物と接触させ、該有機構築基の周りにて該前駆体を重合または沈殿および成長させ、そして次いで該有機構築基を除去することにより形成させる方法に関する。

また、触媒反応および光触媒反応における、気体および液体の濾過および処理における該被覆纖維の用途、並びに900くらいの高いまたはそれ以上の温度におけるその使用であってかかる条件下でのその顯著な耐性能力を利用する使用も本発明に含まれる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

本質的に鉱物のミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を備えた鉱物纖維。

【請求項 2】

ガラスまたはシリカから成る、請求項 1 に記載の纖維。

【請求項 3】

ミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜が、元素 Si、W、Sb、Ti、Zr、Ta、V、B、Pb、Mg、Al、Mn、Co、Ni、Sn、Zn、In、Fe および Mo の少なくとも一つの少なくとも 1 種の化合物を基剤とする、請求項 1 または 2 に記載の纖維。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の纖維および随意にバインダーのような有機構成成分を含み、しかも少なくとも $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい特に少なくとも $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ に等しい比表面積を有する製品。

【請求項 5】

マット、ウェブ、フェルト、ウール、チップドファイバー、連続糸特に連続巻糸、または織物の形態の、請求項 4 に記載の製品。

【請求項 6】

請求項 4 または 5 に記載の製品を得るために纖維上にミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を生成させる方法であって、

・ 繊維を、有機構築基とミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を構成する物質の少なくとも 20

1 種の前駆体とを有する組成物と接触させ、

・ 該有機構築基の周りにて該前駆体の分子を重合または沈殿および成長させ、そして次いで

・ 該有機構築基を除去する

ことを含む方法。

【請求項 7】

90 から 150 の核形成温度および次いで 150 から 190 の結晶成長温度が連続して用いられる、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の纖維であって、しかもそのミクロ細孔またはメソ細孔網状構造中に遷移元素が挿入されている纖維の、オレフィンの酸化のための用途。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の纖維であって、しかもそのミクロ細孔またはメソ細孔網状構造中に Al が挿入されている纖維の、酸触媒反応における特に炭化水素のクラッキングのための用途。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の纖維であって、しかもそのミクロ細孔またはメソ細孔網状構造中に Ni、Mo、Pd、Ag、Cu もしくは Fe 金属クラスターまたはこれらの金属の酸化物のクラスターあるいは TiO₂ が含められている纖維の、触媒反応または光触媒反応における用途。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の纖維であって、しかもその表面部位がチオール基により官能基化されている纖維の、重金属の濾過またはヒ酸塩もしくは同様な物のから成る流出物の除染における用途。

【請求項 12】

特にプロパンの燃焼の際の、未燃焼 CO の量並びに / または NO_x および SO_x の量を減少するよう企てられた触媒反応における請求項 1 に記載の纖維の用途。

【請求項 13】

気体中の粉塵の捕捉への請求項 1 に記載の纖維の用途。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

工業用熱ガスの処理への請求項1に記載の纖維の用途。

【請求項15】

換気および暖房装置、クリーンルーム、輸送機関の客室または他の包囲体における脱臭への請求項1に記載の纖維の用途。

【請求項16】

高温特に900までの高温における請求項1に記載の纖維の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、0.2から50nmの範囲から選択された寸法の細孔を有する鉱物被膜の、鉱物纖維上における生成に関する。本明細書の残部において、用語「ミクロ細孔質」は0.2から2nmの細孔寸法を指し、そして用語「メソ細孔質」は2から50nmの細孔寸法を指す。かくして増加された比表面積を有するこれらの纖維は、特に液体または気体流出物の処理または濾過の分野において、優秀な触媒支持体または吸収要素を構成することが可能である。10

【0002】

触媒または光触媒の活性は、メソ細孔質シリカの様々な改質形態から生じ得る。すなわち、オレフィンの酸化のためにシリカ網状構造中への遷移元素の挿入、酸触媒反応（たとえば、炭化水素のクラッキングのための）の目的のためにアルミニウムの挿入、光触媒反応のためにNi、Mo、Pd、Ag、CuもしくはFe金属クラスターまたはこれらの金属の酸化物のクラスターあるいはTiO₂の包含。20

【0003】

重金属濾過分野において、チオール基による表面部位の官能基化は、優秀な収率を達成することを可能にする。これらの纖維はまた、ヒ酸塩のような化合物を含有する流出物を除染するために用いられ得る。

【0004】

用途の例として、プロパンの燃焼の際の未燃焼ガス(CO)の量並びにまたNO_xおよびSO_xの量を減少するよう企てられた触媒反応、気体中に存在する比較的微細な粉塵の捕捉、特に工業用熱ガスを処理する分野における、600から900くらいの高い温度にて起こる触媒反応、換気および暖房装置、クリーンルーム並びに輸送機関の客室における脱臭も挙げられ得る。30

【0005】

更に、1.5nm(ゼオライトにおける最大寸法)より大きい寸法の細孔を有するところの、名称M41S下でMobilにより販売されている粉末または顆粒形態の材料が既に知られている。これらの材料は、触媒反応の分野において大いに求められている。これは、それらの非常に高い比表面積、細孔サイズの単分散度、およびそれらの細孔網状構造の低い曲がりくねり度がそれぞれ高い活性、高い選択性、および細孔内の当該種の速い拡散を保証する故である。それらの細孔の比較的大きいサイズは、大きいサイズの化合物を伴う触媒反応について、それらを特に適合させる。

【0006】

欧洲特許出願公開第1,044,935号明細書は、酸腐食のようなサブトラクティブ法により、直接的にガラス纖維上に細孔を生成させることを開示する。国際公開第99/37705号パンフレットは、素材全体にわたって孔質である纖維を得る目的のための、紡糸性または引抜き性の組成物を挙げる。これらの二つのタイプの纖維は、比較的脆くて壊れやすく、改善され得る凝集レベルを示し、また限られた機械的性質を有する。40

【0007】

米国特許第5,834,114号明細書は、ガラス纖維のフェノール樹脂での被覆、後者の架橋、および次いで該樹脂の炭化による該樹脂から成る被膜における細孔の生成を開示する。この明細書は、どんなやり方にて炭化パラメーターの制御が得られる細孔のサイズをより大きいまたはより小さい程度に調整されるようにし得るのかについて明記しない。

加えて、かかる多孔質被膜の特質およびそれを得る方法を考えると、該纖維がたとえば摩擦に非常に曝される用途について、不十分な機械的性質特に耐摩耗性が予想され得る。

【0008】

従って、本発明は、マット、ウエブ、織物、フェルト、等のような高い機械的強度を有する形態にされ得るところの、ミクロ細孔質またはメソ細孔質表面を有する纖維であって、しかも必要な場合バインダーで結合され得る纖維に関する。一層特定的には、本発明の目的は、比表面積が上記に挙げられた想定用途により必要とされるように増加され、高い機械的強度およびミクロ細孔度またはメソ細孔度が機械的応力、摩耗、高温、腐食および様々な形態の化学的攻撃の厳しい使用条件下でさえ長期間にわたって持続し、また活性剤、触媒、等に関して不活性でありおよび細孔中に挿入またはそれどころか接合さえされることが可能である纖維の転換のために、かかる製品を利用可能にすることである。

10

【0009】

この目的のために、本発明の主題は、本質的に鉱物のミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を備えた鉱物纖維である。それ故、鉱物纖維の優秀な固有の機械的性質が、多孔質被膜の本質的に鉱物の特質により与えられる機械的強度および耐薬品性と結合され、しかも加えて、纖維およびその被膜が両方共鉱物であることにより、1番目のものへの2番目のものの接着が促進される。これらの特性は、様々な質量の固体粒子がおそらく含まれている液体または気体流が比較的高圧にて纖維材料と接触するようになる用途において理想的に利用される、ということが容易に理解される。

20

【0010】

好ましい具体的態様によれば、本発明の纖維は、ガラスまたはシリカから成る。

【0011】

ミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜は、有利には、元素Si、W、Nb、Ti、Zr、Ta、V、B、Pb、Mg、Al、Mn、Co、Ni、Sn、Zn、In、FeおよびMo(適切な場合、O、S、N、C、等のような元素との共有結合にある)の少なくとも一つの少なくとも1種の化合物を基剤とする。

30

【0012】

本発明の主題はまた、上記に記載されたような纖維および随意にバインダーのような有機構成成分を含みしかも少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ に等しい特に少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ に等しい比表面積を有する製品である。比表面積は液体窒素温度における等温N₂吸着測定値から導かれ、そしてBETモデルを用いて算出される。最も適当には、本製品は、マット、ウエブ、フェルト、ウール、チョップドファイバー、連続糸特に連続巻糸、または織物の形態にある。

30

【0013】

本発明の別の主題は、上記に記載された製品を得る目的のために纖維上にミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を生成させる方法である。この方法は、

- ・ 繊維を、有機アセンブリング基(「有機構築基」(Organic assembling groups))とミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を構成する物質の少なくとも1種の前駆体とを有する組成物と接触させ、

- ・ 該有機構築基の周りにて該前駆体の分子を重合または沈殿および成長させ、そして次いで

- ・ 該有機構築基を除去する

ことを含む。

【0014】

下記の実施例4により例示された有利な実施方法によれば、90から150の核形成(結晶の核形成)温度および次いで150から190の結晶成長温度が連続して用いられる。

40

【0015】

本発明の更なる主題は、触媒反応、光触媒反応における、気体または液体の濾過および処理における被覆纖維の用途、並びに高温すなわち少なくとも900までにおけるその使

50

用、並びに本願の前置きの部分において詳細に挙げられた用途および使用である。特に、高温における本発明の繊維の顯著な強度が重要視されるべきである。

【0016】

本発明は、実施例についての次の記載により例示される。

【0017】

実施例1

ガラス繊維のウエブを、下記に記載された処理に付した。このウエブは、3%デンプンの重量含有率、 $12\text{ }\mu\text{m}$ の平均繊維直径、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積、および重量百分率にて表して次の繊維組成

- SiO ₂	: 66.02
- Al ₂ O ₃	: 3.4
- CaO	: 7
- MgO	: 2.95
- Na ₂ O	: 15.85
- K ₂ O	: 0.7
- B ₂ O ₃	: 4.5
- TiO ₂	: 0.17
- Fe ₂ O ₃	: 0.17
- SO ₃	: 0.25

により定められ得る。

10

20

【0018】

幅40cmの該ウエブのストリップを、吹付けまたは浸漬により溶液で連続的に被覆した。該溶液は、Si(OCH₃)₄(テトラエトキシシランまたは略してTEOS)1モル当たり、pH2(HClにより調整された)における水10モル、96%エタノール40モルおよびポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンブロックコポリマー(登録商標PLURONIC PE 6200下でBASFにより販売されている)×モルを含有していた。

【0019】

この吹付けまたは浸漬後、このウエブを200におけるインライン炉に10分間通した。

30

【0020】

次いで、このウエブを、

- ・350 / hの速度にて室温から175への温度上昇、
- ・2時間の175における温度保持、
- ・50 / hにて175から400への上昇、および
- ・12時間の400における温度保持

を含む熱処理に付した。

30

【0021】

この熱処理は、ブロックコポリマーから成る有機構築基(これらの構築基の周りにてシリカ前駆体TEOSが重合された)を除去するために企てられた。この除去により、適所に細孔網状構造が残された。

40

【0022】

該熱処理は、ウエブ中に当初に存在していたデンプンを除去するという別の効果を有した。

【0023】

デンプンの初期重量だけ減じられたウエブの初期重量に対しての付着被膜の重量百分率、このように処理されたウエブの比表面積(上記に記載されたように測定される)および細孔の平均直径を、BJHモデルによる脱着等温線の方法を用いて決定した。結果は下記の表に与えられ、しかしてこれらの表において、×は、TEOSのモル当たりの処理溶液中に存在するブロックコポリマーのモル数を表す。

【0024】

50

【表1】

表1 (浸漬)

x	0. 123	0. 171	0. 245
被膜の%	10. 6	10. 4	11. 2
比表面積 (m^2/g)	38	45	37
細孔直径 (nm)	3. 6	3. 2	3. 2

10

【0025】

【表2】

表2 (吹付け)

x	0. 016	0. 049
被膜の%	4. 9	11. 7
比表面積 (m^2/g)	48	48
細孔直径 (nm)	2	3から4

20

【0026】

実施例2

0.3 m^2/g 未満の比表面積を有する 2 m × 0.4 m シリカフェルト試験片を、前の例に記載された溶液（ここでは、x は 0.082 に等しい）で処理した。

【0027】

30 m/h の速度にてコンベヤーベルトにより送られる試験片を、該溶液中における浸漬、第1試験片の場合において 150 mm の水柱そして第2試験片の場合において 220 m により大の水柱の真空による該ベルトを通じての吸引、そして次いで溶媒を蒸発させるように企てられた 230 における炉への通過に連続して付した。

【0028】

次に、上記に説明されたような細孔網状構造を形成させるために有機構築基を除去するよう、試験片を実施例1に記載されたのと同じ熱サイクルに従って力焼した。

【0029】

力焼前および後の試験片による重量アップテーク（「重量增加分」）を測定した。結果は、下記の表3に与えられている。

【0030】

【表3】

30

40

表3 (重量増加分%)

	第1試験片	第2試験片
力焼前	13	16
力焼後	7	14

10

【0031】

比表面積を、上記と同じ方法により決定した。すなわち、第1試験片および第2試験片について、それぞれ $8.6 \text{ m}^2 / \text{g}$ および $8.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。同じ順で、メジアン細孔半径はそれぞれ 6.7 および 6.8 nm であった。細孔半径の関数としての比表面積の分布が、下記の表に与えられている。この表において、A % は、細孔半径の指摘範囲と関連した比表面積の割合を表す。

【0032】

【表4】

20

表4 (細孔半径の関数としての比表面積の分布)

		第1試験片	第2試験片
から (nm)	まで (nm)	A%	A%
0	1.5	5.7	3.6
1.5	3	54.0	41.7
3	5	29.4	36.4
5	10	8.4	14.3
10	50	1.6	2.0

30

【0033】

実施例3

重量百分率にて表して次の組成を有するガラスから作られた直径 $1.5 \mu\text{m}$ の紡織纖維のウエブを処理した。すなわち、

- SiO_2 : 55.8
- Al_2O_3 : 13
- CaO : 23
- MgO : 0.3
- Na_2O : 0.5
- K_2O : 0.3
- B_2O_3 : 6.2
- TiO_2 : 0.11
- Fe_2O_3 : 0.12
- SO_3 : 0.57

40

【0034】

このウエブは、更に、 $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の比表面積により特徴づけられた。

50

【0035】

ゲルEと呼ばれる組成物を作製し、しかしてこれはモル数にて
 • 5 T P A O H (テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド)、
 • 25 SiO₂、
 • 420 H₂O

を含んでいた。

【0036】

これを成すために、30wt%のシリカおよび70wt%の水の混合物(商標名LUDOX HS-30下でAldrichにより販売されている)10.015gおよび水中の20wt%TPAOH 10.169gと一緒に混合した。

10

【0037】

次いで、この混合物を、質量が纖維の質量より6倍多くなるような上記に定められたゲルEの量にて浸漬し、そして170℃に6時間30分保持した。

【0038】

TPAOHに由来する有機構築基を、この場合においてはフラッシュカ焼により除去した。すなわち、ウェブを480℃に予熱された炉中に導入し、そしてその中に2時間保持した。

【0039】

比表面積を上記に説明された態様にて測定し、そして140m²/gの値が得られた。シリカにおいて形成された細孔のほとんどすべてが、3から8nmの細孔サイズ(直径)範囲(これらの寸法は、ゼオライトの特徴を成す)にあった。

20

【0040】

長さ少なくとも2cmの纖維を該ウェブからその多孔質被膜が形成される前および後にて分離し、そして個々の引張り強さを決定し、すなわち各纖維の一端を接着結合しそしてそれを破断するのに必要とされる引張り力を測定した。これにより、処理の前および後の2つのグループの纖維に関して25%の平均機械的残留度(機械的性質の保留百分率を定める)を決定することができた。

【0041】

実施例4

実施例3と同じ比表面積および同じ組成を有するガラス纖維のウェブを処理した。

30

【0042】

次のモル組成の2種の溶液を、ゲルEの場合において実施例3に指摘されたように作製した。すなわち、

- ・ゲルH(4TPAOH:25SiO₂:420H₂O)、および
- ・ゲルI(3TPAOH:25SiO₂:420H₂O)。

【0043】

組成物と纖維を、6の組成物/纖維の質量比にて、最初に比較的低い核形成(すなわち、結晶の核形成)温度(130℃)においてそしてそれから次いで現実の結晶化(すなわち、結晶の成長)が起こるより高い温度(170℃)において、互いに接触させた。

【0044】

これらの操作に後続して、前の諸例においてのように、次の熱処理すなわち室温から200℃への30分での移行、200℃における1時間の温度保持、2時間にわたっての500℃への上昇およびこの温度における3時間の保持、次いで慣性による室温への冷却により、TPAOHに由来する有機構築基の除去を行った。

40

【0045】

比表面積を上記に説明された態様にて決定し、そして一方では多孔質被膜/纖維標準品として他方では本発明により処理された纖維を用いてのX線回折により、基線から差し引いた後のピークの面積を算出することによって形成被膜の重量百分率を決定した。結果は、下記の表に与えられている。

【0046】

50

【表5】

表5

ゲル	H	I	I	I	I
核形成	4h-130°C	4h-130°C	3h-130°C	4h-130°C	3h-130°C
結晶化	3h-150°C	3h-150°C	1h-170°C	1h-170°C	2h-170°C
SEM厚さ (m ² /g)	1.1 μm	3 μm	1 μm	2.7 μm	2.5 μm
繊維の状態	非常に良好	平均	良好	平均	平均
被膜の重量%	8.8~10	26.8~30.6	7.5~8.6	23.3~26.6	21~24

(h : 時間)

10

20

【0047】

細孔直径は、実施例3においてのように、ほとんど完全に3と8 の間にあった。上記に記載されたように核形成温度および結晶化温度を用いることにより、被膜を形成するのに要する時間を減少することおよび繊維への多孔質被膜の接着性を増加することが可能にされる、ということが分かり得る。高い比表面積が達成される。

【0048】

実施例3において定められたような機械的残留度は、少なくとも25%（これにより、ゼオライトとしての用途が最も厳しい機械的応力条件下で想定されることができる）であった。

【国際公開パンフレット】

(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
6 février 2003 (06.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/010106 A1

(51) Classification internationale des brevets : C03C 25/42

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/02644

(22) Date de dépôt international : 24 juillet 2002 (24.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 01/09902 25 juillet 2001 (25.07.2001) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-GOBAIN QUARTZ [FR/FR]; 18, avenue D'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). SAINT-GOBAIN VETROTEX FRANCE S.A. [FR/FR]; 130, avenue des Follaz, F-73000 Chambéry (FR).

(72) Inventeur(s) et Inventeur(s)/Déposant(s) (pour US seulement) : MAQUIN, Bertrand [FR/FR]; 5, rue de la Saône, I-75015 Paris (FR). JACQUIOD, Catherine [FR/FR]; 46, allée de la Pommeraie, F-91190 Gif Sur Yvette (FR). LEFEVRE, Didier [FR/FR]; 13, résidence Le Bois du Roi, F-91940 Les Ulis (FR). MARCHAL, Arnaud [FR/FR]; 3, rue du 30 Août, I-95440 Levallois (FR).

(54) Title: MINERAL FIBRE PROVIDED WITH MICROPOROUS OR MESOPOROUS COATING

(54) Titre : FIBRE MINÉRALE MUNIE D'UN REVÊTEMENT MICROPORÉ OU MÉSOPORÉ

(57) Abstract: The invention concerns a mineral fibre provided with an essentially mineral microporous or mesoporous coating and a product comprising such fibres and optionally an organic constituent such as a binder, and having a specific surface of at least 10 m²/g, preferably at least 30 m²/g. The invention also concerns a method for forming such a coated fibre, which consists in contacting a bare fibre with a composition of organic assembling groups and at least a precursor of the material constituting the microporous or mesoporous material, polymerising or precipitating and growing the precursor around the organic assembling groups, then eliminating the assembling groups. The invention further concerns uses of the coated fibre in catalysis, photocatalysis, filtration and processing of gases and liquids, as well as its use at temperatures as high as 900 °C or more, taking advantage of its remarkable strength in such conditions.(57) Abrégé : La présente invention a trait à une fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral ainsi qu'à un produit comprenant de telles fibres et éventuellement un constituant organique tel qu'un liant, et présentant une surface spécifique d'au moins 10 m²/g, de préférence au moins 30 m²/g. L'invention concerne d'autre part un procédé de formation d'une fibre ainsi revêtue, par mise en contact de la fibre nue avec une composition de groupes assemblants organiques et d'au moins un précurseur du matériau constitutif le revêtement microporeux ou mésoporeux, polymérisation ou précipitation et croissance du précurseur autour des groupes assemblants organiques, puis élimination des groupes assemblants organiques. Sont également comprises dans l'invention les applications de la fibre revêtue en catalyse, photocatalyse, dans la filtration et le traitement de gaz et de liquides, ainsi que son utilisation à températures aussi élevées que 900 °C ou plus, mettant à profit sa remarquable tenue dans de telles conditions.

WO 03/010106 A1

**FIBRE MINERALE MUNIE D'UN REVETEMENT
MICROPOROEUX OU MESOPOROEUX**

5

10 La présente invention concerne la création, sur des fibres minérales, de revêtements minéraux présentant des pores de dimensions sélectionnées dans le domaine de 0,2 à 50 nm ; dans la suite de la description le terme « microporeux » se réfère à des dimensions de pores de 0,2 à 2 nm et le terme « mésoporeux » à des dimensions de pores de 2 à 50 nm. Ces fibres à surface spécifique ainsi augmentée sont susceptibles de constituer d'excellents supports de catalyseurs ou éléments adsorbants, notamment dans le domaine du traitement ou de la filtration des effluents liquides ou gazeux.

Leur activité catalytique ou photocatalytique peut provenir de différentes formes modifiées de la silice mésoporeuse : insertion d'éléments de transition 20 dans leur réseau de silice pour l'oxydation des oléfines, insertion d'aluminium en vue d'une catalyse acide pour le crackage d'hydrocarbures par exemple, inclusion de clusters métalliques de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou de leurs oxydes, TiO₂ pour la photocatalyse.

Dans le domaine de la filtration des métaux lourds, la fonctionnalisation des 25 sites de surface par des groupements thiol permet d'obtenir d'excellents rendements. Ces fibres peuvent également être utilisées pour décontaminer des effluents de composés comme les arsenates.

Peuvent également être cités comme exemples d'application des réactions de catalyse destinées à diminuer le taux d'imbrûlés (CO) mais aussi le taux des 30 NO_x et SO_x dans la combustion du propane, le piégeage de poussières plus ou moins fines présentes dans un gaz, des réactions de catalyse se produisant à températures aussi élevées que 600 à 900°C notamment dans le domaine du traitement des gaz chauds industriels, la désodorisation dans des dispositifs de ventilation, chauffage, des salles blanches, des habitacles de véhicules de

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

2

transport.

On connaît déjà, d'autre part, des matériaux en poudre ou granulés commercialisés par la société Mobil sous la dénomination M41S, présentant des pores de dimensions supérieures à 1,5 nm (dimension maximale dans les zéolithes). Ces matériaux sont très recherchés dans le domaine de la catalyse. Leur très haute surface spécifique, la monodispersité des tailles de pore et la faible tortuosité de leur réseau poreux garantissent en effet respectivement une haute activité, une haute sélectivité et une diffusion rapide des espèces à l'intérieur des pores. La dimension relativement importante de leurs pores les rendent spécialement adaptés à la catalyse mettant en jeu des composés de grande taille.

La demande EP-1 044 935 A1 décrit la création de pores directement sur des fibres de verre par un procédé soustractif tel qu'une attaque acide ; le document WO-99/37705 A1 mentionne la filabilité de compositions en vue d'obtenir des fibres poreuses dans leur masse. Ces deux types de fibres relativement cassantes et friables, d'une cohésion perfectible, présentent des propriétés mécaniques limitées.

Le brevet US-5,834,114 décrit l'enduction de fibres de verre par une résine phénolique, le durcissement de celle-ci puis la création de pores dans le revêtement constitué par la résine, par carbonisation de celui-ci. Ce document ne précise pas de quelle manière le contrôle des paramètres de la carbonisation permet de régler plus ou moins la dimension des pores obtenus. De plus, étant donné la nature du revêtement poreux et son procédé d'obtention, on peut s'attendre à une tenue mécanique, notamment une résistance à l'abrasion insuffisante pour les applications dans lesquelles les fibres ont le plus à subir un frottement, par exemple.

En conséquence, l'invention concerne des fibres à surface microporeuse ou mésoporeuse pouvant être mises sous une forme à haute résistance mécanique, telle qu'un mat, un voile, un tissu, un feutre ou autre, dans lesquels les fibres sont associées le cas échéant à un liant. Elle a plus précisément pour but de mettre à disposition de tels produits de transformation de fibres dont la surface spécifique soit augmentée comme requis par les applications envisagées mentionnées précédemment, dont la haute résistance mécanique ainsi que la microporosité ou la mésoporosité persistent sur de longues durées, même dans des conditions

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

3

d'utilisation exigeantes de contraintes mécaniques, d'abrasion, de hautes températures, de corrosion, d'attaques chimiques diverses, et qui soient inertes vis-à-vis d'agents actifs, catalyseurs ou autres, susceptibles d'être insérés, voire greffés dans les pores.

5 A cette fin, l'invention a pour objet une fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral. Ainsi combine-t-on les excellentes propriétés mécaniques inhérentes aux fibres minérales et la résistance mécanique et chimique procurée par le caractère essentiellement minéral du revêtement poreux, le fait que la fibre et son revêtement soient tous 10 deux minéraux étant de plus de nature à favoriser l'adhésion du second sur la première. Il est aisément compréhensible que ces qualités seront idéalement mises à profit dans les applications dans lesquelles un flux gazeux ou liquide éventuellement chargé de particules solides de masses diverses entre en contact avec le matériau fibreux à une pression relativement importante.

15 Selon des modes de réalisation préférés, la fibre de l'invention est constituée d'un verre ou de silice.

Le revêtement microporeux ou mésoporeux est avantageusement à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe et Mo, le cas échéant en liaison covalente 20 avec des éléments tels que O, S, N, C ou similaire.

L'invention a d'autre part pour objet un produit comprenant des fibres telles que décrites précédemment et éventuellement un constituant organique du type d'un liant, de surface spécifique au moins égale à $10 \text{ m}^2/\text{g}$, notamment au moins égale à $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Les surfaces spécifiques sont extraites de mesures d'isothermes d'adsorption de N_2 à la température de l'azote liquide et calculées selon le modèle BET. De manière la plus adéquate, ce produit se trouve sous la forme d'un mat, d'un voile, d'un feutre, d'une laine, de fibres coupées, d'un fil continu notamment enroulé, ou d'un tissu.

Un autre objet de l'invention réside dans un procédé de création d'un 30 revêtement microporeux ou mésoporeux sur des fibres en vue d'obtenir un produit comme décrit ci-dessus. Ce procédé comprend :

- la mise en contact des fibres avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux,

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

4

- la polymérisation ou la précipitation et la croissance des molécules du précurseur autour des groupes assembleurs organiques, puis
- l'élimination des groupes assembleurs organiques.

Selon un mode de réalisation intéressant et représenté par l'exemple 4 ci-dessous, on met en œuvre successivement une température de nucléation (naissance des cristaux) de 90 à 150°C, puis une température de croissance cristalline de 150 à 190°C.

D'autres objets de l'invention sont les applications de la fibre revêtue en catalyse, photocatalyse, dans la filtration et le traitement de gaz ou de liquides, ainsi que son utilisation à haute température, c'est-à-dire jusqu'à 900°C au moins, applications et utilisation mentionnées en détails dans la partie introductive de cette demande. En particulier, la résistance remarquable de la fibre de l'invention à température élevée doit être soulignée.

L'invention est illustrée par la description suivante d'exemples de réalisation.

EXEMPLE 1

On soumet un voile de fibres de verre au traitement décrit ci-dessous. Ce voile peut être défini par une teneur pondérale de 3% d'amidon, un diamètre moyen des fibres de 12 µm, une surface spécifique inférieure à 0,2 m²/g et la composition des fibres suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

-	SiO ₂	: 66,02
-	Al ₂ O ₃	: 3,4
-	CaO	: 7
-	MgO	: 2,95
25	-	Na ₂ O : 15,85
-	K ₂ O	: 0,7
-	B ₂ O ₃	: 4,5
-	TiO ₂	: 0,17
-	Fe ₂ O ₃	: 0,17
30	-	SO ₃ : 0,25.

Une bande du voile, de 40 cm de largeur est revêtue d'une solution par pulvérisation ou immersion, en continu. La solution contient, pour 1 mole de Si(O₂H₅)₄ -tétraéthoxysilane, TEOS en abrégé-, 10 moles d'eau à pH 2 (ajusté par HCl), 40 moles d'éthanol à 96% et x moles d'un copolymère blocs

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

5

polyoxyéthylène-polyoxypropylène, commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE 6200.

Après cette pulvérisation ou immersion, le voile passe dans une étuve à 200°C sur ligne pendant 10 minutes.

5 Le voile est ensuite soumis à un traitement thermique comprenant :

- une montée en température de l'ambiance à 175°C à une vitesse de 350°C/h,
- un palier de 2 heures à 175°C,
- une montée de 175 à 400°C à raison de 50°C/h,
- et un maintien à 400°C pendant 12 heures.

10 Ce traitement thermique est destiné à éliminer les groupes assembleurs organiques constitués par le copolymère blocs et autour desquels s'est effectuée la polymérisation du TEOS précurseur de silice. Cette élimination laisse place à un réseau poreux.

15 Le traitement thermique a pour autre effet d'éliminer l'amidon présent initialement dans le voile.

On évalue le pourcentage pondéral de revêtement déposé par rapport au poids initial de voile diminué du poids initial d'amidon, la surface spécifique du voile (selon la méthode décrite précédemment) ainsi traité ainsi que le diamètre moyen des pores, selon la méthode des isothermes de désorption selon le modèle

20 BJH. Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous, dans lesquels x désigne le nombre de moles de copolymère blocs présentes dans la solution de traitement pour une mole de TEOS.

TABLEAU 1 (immersion)

x	0,123	0,171	0,245
% de revêtement	10,6	10,4	11,2
Surface spécifique (m ² /g)	38	45	37
Diamètre de pores (nm)	3,6	3,2	3,2

TABLEAU 2 (pulvérisation)

x	0,016	0,049
% de revêtement	4,9	11,7
Surface spécifique (m ² /g)	48	48
Diamètre de pores (nm)	2	3 à 4

EXEMPLE 2

25 On traite un échantillon de feutre de silice de 2 m x 0,4 m, de moins de

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

6

0,3 m²/g de surface spécifique, par la solution décrite dans l'exemple précédent dans laquelle x est égal à 0,082.

L'échantillon, entraîné par une bande de convoyage à une vitesse de 30 m/h, est soumis successivement à une immersion dans la solution, à une succion à travers la bande par dépression de 150 mm d'eau pour un premier échantillon, respectivement plus de 220 mm d'eau pour un deuxième échantillon puis à un passage en étuve à 230°C destiné à évaporer les solvants.

On calcine ensuite l'échantillon selon le même cycle thermique que décrit à l'exemple 1 afin d'éliminer les groupes assemblateurs organiques pour former le réseau poreux comme expliqué ci-dessus.

On mesure la prise de masse des échantillons avant et après calcination ; les résultats sont consignés dans le Tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3 (prise de masse en %)

	Premier échantillon	Deuxième échantillon
Avant calcination	13	16
Après calcination	7	14

On évalue la surface spécifique par la même méthode que précédemment :

15 86 m²/g et 87 m²/g pour le premier, respectivement le deuxième échantillon. Dans le même ordre, les rayons de pores médians sont de 6,7 respectivement 6,8 nm. La répartition des surfaces spécifiques en fonction des rayons de pores est consignée dans le tableau ci-dessous. A% y désigne la proportion de surface spécifique associée au domaine de rayons de pores indiqué.

20 TABLEAU 4 (répartition des surfaces spécifiques en fonction des rayons de pores)

De (nm)	A (nm)	Premier échantillon	Deuxième échantillon
		A%	A%
0	1,5	5,7	3,6
1,5	3	54,0	41,7
3	5	29,4	36,4
5	10	8,4	14,3
10	50	1,6	2,0

EXEMPLE 3

On traite un voile de fibres textiles de 15 µm de diamètre, de verre de composition suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- Si O₂ : 55,8

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

7

-	Al ₂ O ₃	: 13	
-	CaO	: 23	
-	MgO	: 0,3	
-	Na ₂ O	: 0,5	
5	-	K ₂ O	: 0,3
-	B ₂ O ₃	: 6,2	
-	TiO ₂	: 0,11	
-	Fe ₂ O ₃	: 0,12	
-	SO ₃	: 0,57.	

10 Ce voile est en outre caractérisé par une surface spécifique inférieure à 0,2 m²/g.

On prépare une composition, appelée gel E, et comprenant en moles :

- 5 TPAOH (hydroxyde de tétra-n-propylammonium) ;
- 25 SiO₂ ;
- 15 • 420 H₂O.

Pour ce faire, on mélange 10,015 g d'un mélange de 30% en masse de silice et 70% en masse d'eau commercialisé par la société Aldrich sous la marque enregistrée Ludox HS-30 et 10,169 g de TPAOH à 20% en masse dans l'eau.

Il est ensuite immergé dans une quantité de gel E défini ci-dessus telle que sa masse est 6 fois supérieure à celle des fibres et maintenu à 170°C pendant 6 heures 30 minutes.

L'élimination des groupes assembleurs organiques provenant de TPAOH est effectuée ici par calcination flash : introduction et maintien du voile pendant 2 heures dans un four préalablement chauffé à 480°C.

25 On mesure la surface spécifique de la manière précisée ci-dessus et l'on obtient une valeur de 140 m²/g. La quasi-totalité des pores formés dans la silice est dans le domaine de tailles (diamètres) de pores de 3 à 8 Å, dimensions caractérisant une zéolithe.

On isole une fibre d'au moins 2 cm de longueur du voile avant et après formation de son revêtement poreux et l'on en évalue la Résistance à Traction Unitaire, c'est-à-dire qu'on colle une extrémité de chaque fibre et on mesure la force de traction nécessaire pour la rompre. Cela permet de déterminer sur deux ensembles de fibres, avant et après traitement, une rémanence mécanique moyenne de 25 %, définissant un pourcentage de maintien des propriétés

mécaniques.

EXEMPLE 4

On traite un voile de fibres de verre de même surface spécifique et de même composition qu'à l'exemple 3.

5 On prépare deux solutions de compositions molaires suivantes :

- gel H (4 TPAOH : 25 SiO₂ : 420 H₂O) ; et
- gel I (3 TPAOH : 25 SiO₂ : 420 H₂O)

comme indiqué à l'exemple 3 pour le gel E.

Les compositions et les fibres sont mises en contact dans un rapport 10 massique composition/fibres égal à 6, dans un premier temps à une température relativement basse (130°C) de nucléation, c'est-à-dire naissance des cristaux, puis dans un deuxième temps à température plus élevée (170°C) à laquelle a lieu la cristallisation proprement dite, c'est-à-dire la croissance des cristaux.

Ces opérations sont suivies, comme dans les exemples précédents, d'une 15 élimination des groupes assembleurs organiques provenant de TPAOH, par le traitement thermique suivant : passage de la température ambiante à 200°C en 30 min, palier à 200°C pendant 1 heure, montée à 500°C en 2 heures et maintien à cette température pendant 3 heures, puis refroidissement à la température ambiante par inertie.

20 On évalue la surface spécifique de la manière précisée ci-dessus, et le pourcentage en poids de revêtement formé par diffraction de rayons X par des étalons revêtement poreux/fibres d'une part, par les fibres traitées selon l'exemple d'autre part, calcul de l'aire des pics avec soustraction de la ligne de base. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

25

TABLEAU 5

Gel	H	I	I	I	I
Nucléation	4h-130°C	4h-130°C	3h-130°C	4h-130°C	3h-130°C
Cristallisation	3h-150°C	3h-150°C	1h-170°C	1h-170°C	2h-170°C
Epaisseur MEB	1,1 µm	3 µm	1 µm	2,7 µm	2,5 µm
Surface spécifique (m ² /g)	35	107	30	93	84
Etat des fibres	très bon	moyen	bon	moyen	moyen
% en poids de revêtement	8,8-10	26,8-30,6	7,5-8,6	23,3-26,6	21-24

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

9

Les diamètres de pores sont compris dans leur quasi-totalité entre 3 et 8 Å comme dans l'exemple 3. On constate que la mise en œuvre d'une température de nucléation et d'une température de cristallisation comme décrit précédemment permet de diminuer la durée de formation du revêtement et d'accroître l'adhésion 5 du revêtement poreux sur la fibre. Des surfaces spécifiques élevées sont atteintes.

Les rémanences mécaniques telles que définies dans l'exemple 3 sont d'au moins 25% ce qui permet d'envisager une application comme zéolithe dans les conditions de contraintes mécaniques les plus exigeantes.

10

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

10
REVENDICATIONS

1. Fibre minérale munie d'un revêtement microporeux ou mésoporeux essentiellement minéral.
2. Fibre selon la revendication 1, constituée d'un verre ou de silice.
3. Fibre selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit revêtement microporeux ou mésoporeux est à base d'au moins un composé de l'un au moins des éléments : Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe et Mo.
4. Produit comprenant des fibres selon l'une des revendications 1 à 3 et éventuellement un constituant organique tel qu'un liant, de surface spécifique au moins égale à 10 m²/g, notamment au moins égale à 30 m²/g.
5. Produit selon la revendication 4, sous forme d'un mat, d'un voile, d'un feutre, d'une laine, de fibres coupées, d'un fil continu notamment enroulé, ou d'un tissu.
6. Procédé de création d'un revêtement microporeux ou mésoporeux sur des fibres en vue d'obtenir un produit selon la revendication 4 ou 5, comprenant :
 - la mise en contact des fibres avec une composition de groupes assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux,
 - la polymérisation ou la précipitation et la croissance des molécules du précurseur autour des groupes assembleurs organiques, puis
 - l'élimination des groupes assembleurs organiques.
7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel sont mises en œuvre successivement une température de nucléation de 90 à 150°C, puis une température de croissance cristalline de 150 à 190°C.
8. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle sont insérés des éléments de transition, pour l'oxydation des oléfines.
9. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle est inséré Al, en catalyse acide, notamment pour le crackage d'hydrocarbures.
10. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans le réseau microporeux ou mésoporeux de laquelle sont inclus des clusters métalliques de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu ou Fe, ou de leurs oxydes, de TiO₂, en catalyse ou

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

11

photocatalyse.

11. Application d'une fibre selon la revendication 1, dont les sites de surface sont fonctionnalisés par des groupements thiol, dans la filtration des métaux lourds ou la décontamination d'effluents d'arsenates ou similaires.

5 12. Application d'une fibre selon la revendication 1, dans des réactions de catalyse destinées à diminuer le taux d'imbrûlés CO et/ou le taux des NO_x et SO_x, notamment dans la combustion du propane.

13. Application d'une fibre selon la revendication 1, au piégeage de poussières dans un gaz.

10 14. Application d'une fibre selon la revendication 1, au traitement des gaz chauds industriels.

15. Application d'une fibre selon la revendication 1, à la désodorisation dans des dispositifs de ventilation, chauffage, des salles blanches, des habitats de véhicules de transport ou autres enceintes.

15 16. Utilisation d'une fibre selon la revendication 1, à température élevée, notamment jusqu'à 900 °C.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No. PCT/FR 02/02644
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C25/42		
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) IPC 7 C03C		
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) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2000-574086 XP002195252 & JP 2001 039740 A (TOKYO INST TECHNOLOGY) , 13 February 2001 (2001-02-13) abstract ---	1-3
Y	EP 1 044 935 A (ECOLE POLYTECH) 18 October 2000 (2000-10-18) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0046! ---	4,5,8-16
Y		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 be useful in combination with 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		
Date of the actual completion of the international search 19 November 2002		Date of mailing of the international search report 02/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5016 Patentian 2 NL-2280 AZ Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Bonnen, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l Application No PCT/FR 02/02644
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 834 114 A (DALEY MICHAEL ET AL) 10 November 1998 (1998-11-10) cited in the application claims	1-16

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				Int'l Application No. PCT/FR 02/02644
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP 2001039740 A	13-02-2001	JP 3072375 B2	31-07-2000	
EP 1044935 A	18-10-2000	EP 1044935 A1 AU 3450800 A WO 0061514 A1	18-10-2000 14-11-2000 19-10-2000	
US 5834114 A	10-11-1998	AU 715564 B2 AU 5736596 A EP 0831974 A1 JP 2002500549 T WO 9638232 A1	03-02-2000 18-12-1996 01-04-1998 08-01-2002 05-12-1996	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		De Internationale No PCT/FR 02/02644
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C03C25/42		
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 PORTÉ		
Documentation minimale consultée (système de classification suivit des symboles de classement) CIB 7 C03C		
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 réalisable, termes de recherche utilisés) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200112 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E33, AN 2000-574086 XPO02195252 & JP 2001 039740 A (TOKYO INST TECHNOLOGY) , 13 février 2001 (2001-02-13) abrégé	1-3
Y	EP 1 044 935 A (ECOLE POLYTECH) 18 octobre 2000 (2000-10-18) cité dans la demande alinéa '0001! – alinéa '0046! ----	4,5,8-16
Y	----- -----	4,5,8-16
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités		
* " document définitivement l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		
* " document ayant été publié, mais publicé à la date de dépôt international		
* " document pouvant jouer un rôle sur une revendication de priorité ou clé pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour déterminer la date de dépôt (telle qu'indiquée)		
* " document qui fait partie à une déclaration orale, à un usage, à une exposition ou à tout autre moyen		
* " document publié avant la date de dépôt international), mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
19 novembre 2002	02/12/2002	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5516 Patentbox 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2940, TX. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-3010	Van Bommel, L	

Formulaire PCT/ISA.210 (dixième édition) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Der nternationale No PCT/FR 02/02644
C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 834 114 A (DALEY MICHAEL ET AL) 10 novembre 1998 (1998-11-10) cité dans la demande revendications -----	1-16

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevetsD^e Internationale No
PCT/FR 02/02644

Document brevet clé au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2001039740	A	13-02-2001	JP	3072375 B2	31-07-2000
EP 1044935	A	18-10-2000	EP	1044935 A1	18-10-2000
			AU	3450800 A	14-11-2000
			WO	0061514 A1	19-10-2000
US 5834114	A	10-11-1998	AU	715564 B2	03-02-2000
			AU	5736596 A	18-12-1996
			EP	0831974 A1	01-04-1998
			JP	2002500549 T	08-01-2002
			WO	9638232 A1	05-12-1996

Formulaire PCT/ISA21C (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
D 0 6 M 11/46	D 0 6 M 11/79	4 L 0 4 8
D 0 6 M 11/79	D 0 6 M 11/83	
D 0 6 M 11/83	C 0 3 C 25/02	Q
// C 0 3 C 13/02	C 0 3 C 13/02	
C 0 3 C 13/06	C 0 3 C 13/06	
D 0 6 M 101:00	D 0 6 M 101:00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(72)発明者 マキン , ベルトラン
フランス国 , エフ - 7 5 0 1 5 パリ , リュ ドゥ ラ サイダ , 5
(72)発明者 ジャッキオ , カトリーヌ
フランス国 , エフ - 9 1 1 9 0 ジフ シュール イベット , アレ ドゥ ラ ポンメレー , 4 6
(72)発明者 ルフェブール , ディディエ
フランス国 , エフ - 9 1 9 4 0 レ ユリ , レジダンス ル ボワ デュ ロワ , 1 3
(72)発明者 マルシャル , アルノー
フランス国 , エフ - 9 5 4 4 0 エキュアン , リュ デュ 3 0 オウ , 3
(72)発明者 ラーリュ , オリビエ
フランス国 , エフ - 6 8 1 0 0 ミュルワーズ , ブールバール アルフレッド - ワラーシュ , 4
(72)発明者 フォース , アンヌ - カトリーヌ
フランス国 , エフ - 6 8 1 0 0 ミュルワーズ , リュ ドゥ ブルゴーニュ , 2 3
(72)発明者 バルシュ , バランタン ペ .
フランス国 , エフ - 6 8 7 2 0 イルフュール , ルート ドゥ ミュルワーズ , 2 7
(72)発明者 パタラン , ジョエル
フランス国 , エフ - 6 8 7 2 0 フラクランダン , リュ デ メルル , 1 0

F ターム(参考) 4G060 BA01 BA05 BB00 BC00 BD15 CA00 CA06 CA09 CA10 CA12
CA15 CA16 CA17 CA21 CA22 CA23 CA28
4G062 AA05 BB01 DA06 DB03 DC03 DD01 DE01 DF01 EA01 EB04
EC02 ED03 EE03 EF01 EG01 FA01 FB02 FC01 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB02 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH12 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM17 NN40
4G069 AA03 AA08 BA02A BA04A BA14A BA14B BA48A BC10A BC16A BC18A
BC21B BC22A BC26A BC31A BC32A BC35A BC50A BC51A BC54A BC56A
BC59A BC60A BC62A BC66A BC67A BC68A BC72A BD03A BD05A BD05B
CB07 CC05 EA09 FA03
4L031 AA26 AA29 BA04 BA09 BA20 CA00 DA00 DA12 DA13
4L036 MA04 PA26 UA06

(29)

JP 2004-536014 A 2004.12.2

4L048 AA03 CA00 DA00 EB00