

(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. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 25/42</b>	C O 3 C 25/02	T 4 G O 6 O
<b>B01J 35/06</b>	B O 1 J 35/06	F 4 G O 6 2
<b>C03C 25/10</b>	D O 2 G 3/18	4 G O 6 9
<b>D02G 3/18</b>	D O 3 D 15/12	A 4 L O 3 1
<b>D03D 15/12</b>	D O 6 M 11/46	4 L O 3 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)	(71) 出願人	504031724
(86) (22) 出願日	平成14年7月24日 (2002.7.24)		サンーゴバン クワルツ
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月26日 (2004.1.26)		フランス国, エフー92400 クールブ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/002644		ボワ, アブニユ ダルザス, 18
(87) 国際公開番号	W02003/010106	(71) 出願人	501399290
(87) 国際公開日	平成15年2月6日 (2003.2.6)		サンーゴバン ペトロテックス フランス
(31) 優先権主張番号	01/09902		ソシエテ アノニム
(32) 優先日	平成13年7月25日 (2001.7.25)		フランス国, エフー73000 シャンペ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		リー, アブニユ 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 敬
		(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鉍物繊維

## (57) 【要約】

本発明は、本質的に鉍物のミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を備えた鉍物繊維、並びにかかる繊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繊維を形成させる方法であって、裸繊維を、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繊維の用途、並びに900 程度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顕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】

本質的に鉍物のミクロ細孔質またはメソ細孔質被膜を備えた鉍物繊維。

## 【請求項 2】

ガラスまたはシリカから成る、請求項 1 に記載の繊維。

## 【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 に記載の繊維。

## 【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の繊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、チョップドファイバー、連続系特に連続巻糸、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目的のために繊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 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 に記載の繊維であって、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繊維の、オレフィンの酸化のための用途。

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載の繊維であって、しかもそのミクロ細孔またはメソ細孔網状構造中に Al が挿入されている繊維の、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 に記載の繊維であって、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  $\text{TiO}_2$  が含まれている繊維の、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 に記載の繊維であって、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繊維の、重金属の濾過またはヒ酸塩もしくは同様なも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  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  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 に記載の繊維の用途。

## 【請求項 13】

気体中の粉塵の捕捉への請求項 1 に記載の繊維の用途。

## 【請求項 14】

10

20

30

40

50

工業用熱ガスの処理への請求項 1 に記載の繊維の用途。

【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 に記載の繊維の用途。

【請求項 16】

高温特に 900 までの高温における請求項 1 に記載の繊維の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、0.2 から 50 nm の範囲から選択された寸法の細孔を有する鉱物被膜の、鉱物繊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 2 nm の細孔寸法を指し、そして用語「メソ細孔質」は 2 から 50 nm 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繊維は、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。

【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  $TiO_2$  の包含。

【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。これらの繊維はまた、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。

【0005】

更に、1.5 nm（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】

欧州特許出願公開第 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、直接的にガラス繊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繊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繊維は、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。

【0007】

米国特許第 5,834,114 号明細書は、ガラス繊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、該繊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、ウェブ、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繊維であって、しかも必要な場合バインダーで結合され得る繊維に関する。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繊維の転換のために、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繊維である。それ故、鉱物繊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、繊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繊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。

【0010】

好ましい具体的態様によれば、本発明の繊維は、ガラスまたはシリカから成る。

20

【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、Sb、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。

【0012】

本発明の主題はまた、上記に記載されたような繊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 $\text{N}_2$ 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、ウェブ、フェルト、ウール、チョップドファイバー、連続系特に連続巻糸、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繊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

40

・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。

【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繊維の用途、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顕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

ガラス繊維のウェブを、下記に記載された処理に付した。このウェブは、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

- $\text{SiO}_2$	: 66.02
- $\text{Al}_2\text{O}_3$	: 3.4
- $\text{CaO}$	: 7
- $\text{MgO}$	: 2.95
- $\text{Na}_2\text{O}$	: 15.85
- $\text{K}_2\text{O}$	: 0.7
- $\text{B}_2\text{O}_3$	: 4.5
- $\text{TiO}_2$	: 0.17
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 0.17
- $\text{SO}_3$	: 0.25

10

により定められ得る。

20

【0018】

幅40cmの該ウェブのストリップを、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、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (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) xモルを含有していた。

【0019】

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

【0020】

30

次いで、このウェブを、

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

を含む熱処理に付した。

【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、ウェ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ェ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ェブの比表面積 (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、x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. 1 2 3	0. 1 7 1	0. 2 4 5
被膜の%	1 0. 6	1 0. 4	1 1. 2
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	3 8	4 5	3 7
細孔直径 (nm)	3. 6	3. 2	3. 2

10

【0 0 2 5】

【表 2】

表 2 (吹付け)

x	0. 0 1 6	0. 0 4 9
被膜の%	4. 9	1 1. 7
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	4 8	4 8
細孔直径 (nm)	2	3 から 4

20

【0 0 2 6】

## 実施例 2

0. 3  $\text{m}^2/\text{g}$  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. 0 8 2 に等しい）で処理した。

30

【0 0 2 7】

3 0 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 1 5 0 m m の水柱そして第 2 試験片の場合において 2 2 0 m m 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 2 3 0 における炉への通過に連続して付した。

【0 0 2 8】

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に、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。

【0 0 2 9】

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

40

【0 0 3 0】

【表 3】

表 3 (重量増加分%)

	第 1 試験片	第 2 試験片
力焼前	1 3	1 6
力焼後	7	1 4

10

## 【 0 0 3 1 】

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  $86 \text{ m}^2 / \text{g}$  および  $87 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。同じ順で、メジアン細孔半径はそれぞれ  $6.7$  および  $6.8 \text{ nm}$  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。

## 【 0 0 3 2 】

## 【 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

## 【 0 0 3 3 】

## 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  $15 \mu\text{m}$  の紡織繊維のウェブを処理した。すなわち、

- $\text{SiO}_2$  : 55. 8
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1 3
- $\text{CaO}$  : 2 3
- $\text{MgO}$  : 0. 3
- $\text{Na}_2\text{O}$  : 0. 5
- $\text{K}_2\text{O}$  : 0. 3
- $\text{B}_2\text{O}_3$  : 6. 2
- $\text{TiO}_2$  : 0. 1 1
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0. 1 2
- $\text{SO}_3$  : 0. 5 7

40

## 【 0 0 3 4 】

このウェブは、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 TPAOH (テトラ - n - プロピルアンモニウムヒドロキシド)、
- ・ 25 SiO<sub>2</sub>、
- ・ 420 H<sub>2</sub>O

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%TPAOH10.169gと一緒に混合した。

10

## 【0037】

次いで、この混合物を、質量が繊維の質量より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140m<sup>2</sup>/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8 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の繊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分離し、そして個々の引張り強さを決定し、すなわち各繊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つのグループの繊維に関して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繊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:25SiO<sub>2</sub>:420H<sub>2</sub>O)、および
- ・ ゲルI(3TPAOH:25SiO<sub>2</sub>:420H<sub>2</sub>O)。

## 【0043】

組成物と繊維を、6の組成物/繊維の質量比にて、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/繊維標準品そして他方では本発明により処理された繊維を用いての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	1.1 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$	2.7 $\mu\text{m}$	2.5 $\mu\text{m}$
比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	35	107	30	93	84
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

## 【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。

20

## 【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）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<sup>7</sup> : C03C 25/42 (74) Mandataires : LEBAS, Jean-Pierre: Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers etc. (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/02644 (81) États désignés (national) : AE, AG, AI, 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, GI, GM, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KL, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, 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.
- (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 (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasic (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (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) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAQUIN, Bertrand [FR/FR]; 5, rue de la Saïda, F-75015 Paris (FR). JACQUIOD, Catherine [FR/FR]; 46, allée de la Pommerie, 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, F-95440 Lecoq (FR).
- Publiée : — avec rapport de recherche internationale avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

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

(54) Titre : FIBRE MINÉRALE MUNIE D'UN REVÊTEMENT MICROPOREUX OU MESOPOREUX

(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 m<sup>2</sup>/g, preferably at least 30 m<sup>2</sup>/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 m<sup>2</sup>/g, de préférence au moins 30 m<sup>2</sup>/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 assembleurs organiques et d'au moins un précurseur du matériau constituant le revêtement microporeux ou mésoporeux, polymérisation ou précipitation et croissance du précurseur autour des groupes assembleurs organiques, puis élimination des groupes assembleurs 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  
MICROPOREUX OU MESOPOREUX**

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  
15 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,  $\text{TiO}_2$  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  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$  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  
5 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  
10 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  
15 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  
20 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  
25 insuffisantes 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  
30 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 m<sup>2</sup>/g, notamment au moins égale à 30 m<sup>2</sup>/g. Les surfaces spécifiques sont extraites de mesures d'isothermes  
25 d'adsorption de N<sub>2</sub> 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.

5 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.

10 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.

15 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 m<sup>2</sup>/g et la

20 composition des fibres suivante, exprimée en pourcentages pondéraux :

- SiO <sub>2</sub>	: 66,02
- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 3,4
- CaO	: 7
- MgO	: 2,95
25 - Na <sub>2</sub> O	: 15,85
- K <sub>2</sub> O	: 0,7
- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 4,5
- TiO <sub>2</sub>	: 0,17
- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0,17
30 - SO <sub>3</sub>	: 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(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> -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'ambiante 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.

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 BJH. Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous, dans lesquels x

20 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 <sup>2</sup> /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 <sup>2</sup> /g)	48	48
Diamètre de pores (nm)	2	3 à 4

25

#### EXEMPLE 2

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 m<sup>2</sup>/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  
 5 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 assembleurs organiques pour former le  
 10 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 m<sup>2</sup>/g et 87 m<sup>2</sup>/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 A%	Deuxième échantillon 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 O<sub>2</sub> : 55,8



WO 03/010106

PCT/FR02/02644

7

- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 13
- $\text{CaO}$  : 23
- $\text{MgO}$  : 0,3
- $\text{Na}_2\text{O}$  : 0,5
- 5 -  $\text{K}_2\text{O}$  : 0,3
- $\text{B}_2\text{O}_3$  : 6,2
- $\text{TiO}_2$  : 0,11
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 0,12
- $\text{SO}_3$  : 0,57.

10 Ce voile est en outre caractérisé par une surface spécifique inférieure à 0,2 m<sup>2</sup>/g.

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

- 5 TPAOH (hydroxyde de tétra-n-propylammonium) ;
- 25  $\text{SiO}_2$  ;
- 15 • 420  $\text{H}_2\text{O}$ .

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.

20 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 m<sup>2</sup>/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.

30 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

WO 03/010106

PCT/FR02/02644

8

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 SiO<sub>2</sub> : 420 H<sub>2</sub>O) ; et
- gel I (3 TPAOH : 25 SiO<sub>2</sub> : 420 H<sub>2</sub>O)

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

10 Les compositions et les fibres sont mises en contact dans un rapport 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.

15 Ces opérations sont suivies, comme dans les exemples précédents, d'une 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.

**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
Épaisseur MEB	1,1 µm	3 µm	1 µm	2,7 µm	2,5 µm
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	35	107	30	93	84
État 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

25

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.
- 5 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  
10 éventuellement un constituant organique tel qu'un liant, de surface spécifique au moins égale à 10 m<sup>2</sup>/g, notamment au moins égale à 30 m<sup>2</sup>/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.
- 15 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,
  - 20 • 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  
25 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  
30 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 TiO<sub>2</sub>, 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<sub>x</sub> et SO<sub>x</sub>, 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 15. Application d'une fibre selon la revendication 1, à la désodorisation dans des dispositifs de ventilation, chauffage, des salles blanches, des habitacles de véhicules de transport ou autres enceintes.
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. Application No. PCT/FR 02/02644
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C03C25/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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		4,5,8-16
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
<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 throw doubts on priority claims(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
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. 6816 Patenham 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Bommel, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. 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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Initial 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	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

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



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		De Internationale No PCT/FR 02/02644
<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C03C25/42		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
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 2000-5/4086 XP002195252 & JP 2001 039740 A (TOKYO INST TECHNOLOGY) , 13 février 2001 (2001-02-13) abrégé	1-3
Y	---	4,5,8-16
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
<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: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle est indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou à tout autre moyen *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée ** document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention **x document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive sur rapport au document considéré isolément **y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents du même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier **z document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 19 novembre 2002		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 02/12/2002
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5518 Puschhof 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 940-3018		Fonctionnaire autorisé Van Bommel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Der internationale 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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE				De Internationale No	
Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets				PCT/FR 02/02644	
Document brevet cité 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

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	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,N O,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 ボンメレー, 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 ミュルウーズ, プールパール 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 ミュルウーズ, 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 ベ.  
フランス国, エフ - 6 8 7 2 0 イルフュール, ルート ドゥ ミュルウーズ, 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

4L048 AA03 CA00 DA00 EB00