

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
18 de Abril de 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 02/30819 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C01B 39/48,
B01J 29/04, C10G 11/02

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES01/00385

(22) Fecha de presentación internacional:
11 de Octubre de 2001 (11.10.2001)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200002536 11 de Octubre de 2000 (11.10.2000) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS [ES/ES]; Calle Serrano, 117, E-28006
Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): UNIVER-
SIDAD POLITECNICA DE VALENCIA [ES/ES];
Camino de Vera, E-46022 Valencia (ES). CORMA
CANOS, Avelino [ES/ES]; Instituto de Tecnología
Química, Consejo Superior Investigaciones Científicas,
Universidad Politécnica de Valencia, Calle Los Naranjos,
E-46022 Valencia (ES). NAVARRO VILLALBA, Maria,
Teresa [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química, Consejo
Superior Investigaciones Científicas, Universidad Politéc-
nica de Valencia, Calle Los Naranjos, E-46022 Valencia

(ES). REY GARCIA, Fernando [ES/ES]; Instituto de
Tecnología Química, Consejo Superior Investigaciones
Científicas, Universidad Politécnica de Valencia, Calle Los
Naranjos, E-46022 Valencia (ES). VALENCIA VALEN-
CIA, Susana [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química,
Consejo Superior Investigaciones Científicas, Universidad
Politécnica de Valencia, Calle Los Naranjos, E-46022
Valencia (ES).

(81) Estados designados (nacional): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Estados designados (regional): patente ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), patente
euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
patente europea (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), patente OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: MICROPOROUS CRYSTALLINE MATERIAL (ITQ-17), METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF AND ITS
USE IN PROCESSES FOR SEPARATING AND TRANSFORMING ORGANIC COMPOUNDS

(54) Título: UN MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO (ITQ-17), METODO PARA SU PREPARACION Y SU USO EN
PROCESOS DE SEPARACION Y TRANSFORMACION DE COMPUESTOS ORGANICOS

(57) Abstract: The invention relates to a zeolitic microporous crystalline material corresponding to empirical formula (I): $X (M_{1/n}XO_2)_y : yYO_2 : zGeO_2 : (1-z)TO_2$, wherein x has a value of between 0 and 0.2; y has a value of between 0 and 0.1; z has a value of between 1 and 0, the value of z, x e being at least one or higher than zero; M is selected from amongst H⁺ and +n inorganic charge cations; X is at least one +3 oxidation state chemical element, Y is at least one +4 oxidation state chemical element and T is at least one +4 oxidation state chemical element. Said zeolitic material is also characterized by its characteristic x-ray diffraction pattern and its microporous properties. The material can be used as catalyst or oxidizing agent for the separation and transformation of organic compounds.

(57) Resumen: Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica que corresponde a la fórmula empírica (I): $X (M_{1/n}XO_2)_y : yYO_2 : zGeO_2 : (1-z)TO_2$ donde X tiene un valor entre 0 y 0.2; y tiene un valor entre 0 y 0.1; z tiene un valor entre 1 y 0; siendo al menos uno de z, x e y superior a cero; M está seleccionado entre H⁺ y cationes inorgánicos de carga +n; X es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3, Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4, y T es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4. Este material zeolítico se caracteriza también por su patrón de difracción de rayos X característico y sus propiedades microporosas, y puede emplearse como catalizador o agente oxidante en la separación y transformación de compuestos orgánicos.



WO 02/30819 A1

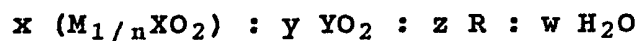
UN MATERIAL CRISTALINO MICROPOROSO (ITQ-17), MÉTODO PARA SU
PREPARACIÓN Y SU USO EN PROCESOS DE SEPARACIÓN Y
TRANSFORMACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a materiales
cristalinos microporosos, particularmente a materiales de
naturaleza zeolítica, y especialmente a materiales de
naturaleza zeolítica útiles en procesos de separación y
transformación de compuestos orgánicos.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos
formados por una red cristalina de tetraedros TO_4 que
comparten todos sus vértices dando lugar a una estructura
tridimensional que contiene canales y/o cavidades de
15 dimensiones moleculares. Son de composición variable, y T
representa generalmente átomos con estado de oxidación
formal +3 o +4, como por ejemplo Si, Ge, Ti, Al, B, Ga,...
Si alguno de los átomos T tiene un estado de oxidación
inferior a +4, la red cristalina formada presenta cargas
20 negativas que se compensan mediante la presencia en los
canales o cavidades de cationes orgánicos o inorgánicos. En
dichos canales y cavidades pueden alojarse también moléculas
orgánicas y H_2O , por lo que, de manera general, la
composición química de las zeolitas puede representarse
25 mediante la siguiente fórmula empírica:



donde M es uno o varios cationes orgánicos o
30 inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos
trivalentes; Y es uno o varios elementos tetravalentes,
generalmente Si; y R es una o varias sustancias orgánicas.
Aunque mediante tratamientos postsíntesis se pueden variar
la naturaleza de M, X, Y y R y los valores de x, y, z, y w,
35 la composición química de una zeolita (tal y como se

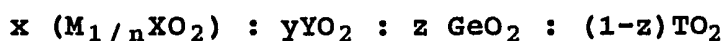
sintetiza o después de su calcinación) posee un rango característico de cada zeolita y de su método de obtención.

Por otro lado, la estructura cristalina de cada zeolita, con un sistema de canales y cavidades específico, da lugar a un patrón de difracción de rayos X característico. Por tanto, las zeolitas se diferencian entre sí por su rango de composición química más su patrón de difracción de rayos X. Ambas características (estructura cristalina y composición química) determinan además las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita y su posible aplicación en diferentes procesos industriales.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica, denominado ITQ-17, a su método de preparación y a sus usos en procesos de separación y transformación de compuestos orgánicos..

Este material (identificado también como "zeolita ITQ-17" en la presente descripción) se caracteriza por su patrón de difracción de rayos X y por su composición química. En su forma anhidra y calcinada, la composición química de ITQ-17 puede representarse mediante la fórmula empírica



donde

x posee un valor inferior a 0.2, preferentemente inferior a 0.067 y más preferentemente inferior a 0.05, pudiendo ser igual a cero;

y tiene un valor menor de 0.1, preferentemente menor de 0.05 y más preferentemente menor de 0.02, pudiendo ser igual a cero;

z posee un valor entre 1 y 0, y preferentemente entre 0.67 y 0.01, y más preferentemente entre 0.5 y 0.025,

M es H⁺ o uno o varios cationes inorgánicos de carga +n;

X es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +3, como por ejemplo Al, Ga, B, Cr ,

Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4, como por ejemplo Ti, Sn, V;

5 y T es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4 como por ejemplo Si, Ti, Sn, V;

siendo al menos uno de x, y, z superior a cero.

Es posible, sin embargo, en función del método de síntesis y de su calcinación o tratamientos posteriores, la existencia de defectos en la red cristalina, que se manifiestan por la presencia de grupos Si-OH (silanoles). Estos defectos no han sido incluidos en las fórmulas empíricas anteriores.

10 El material de la invención se caracteriza además por su patrón de difracción de rayos X que se muestra en la tabla I en la que se presentan los valores del ángulo 2θ e intensidades relativas (I/I_0) de las reflexiones del difractograma de rayos X

Tabla I

20	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I ₀
	6.91	mf
	9.60	mf
	19.29	m
	21.34	m
25	21.88	mf
	27.00	d
	27.80	d
	29.09	d
	30.40	d
30	32.56	d
	35.04	d
	35.63	d
	39.01	d

35 Típicamente aunque no indispensablemente, en adición a

los valores que aparecen en la tabla I, el material ITQ-17 presenta además los valores del ángulo 2θ e intensidades relativas (I/I_0) de las reflexiones del difractograma de rayos X que se muestran en la tabla IA:

5

Tabla IA

	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I_0
	15.09	d
	16.51	d
10	20.48	d
	22.94	d
	24.80	d
	28.53	d
	31.14	d
15	39.01	d

A su vez, el patrón de difracción de rayos X del material ITQ-17 calcinado y anhidro, se muestra en la tabla II:

20

Tabla II

	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I_0
	6.94	mf
	9.60	mf
25	13.38	d
	15.01	d
	22.09	m
	24.96	d
	26.90	d

30

También típicamente aunque no indispensablemente, en adición a los valores que aparecen en la tabla I, el material ITQ-17 presenta además los valores del ángulo 2θ e intensidades relativas (I/I_0) de las reflexiones del difractograma de rayos X que se muestran en la tabla IIA:

35

Tabla IIA

	2 θ (\pm 0,5 grados)	Intensidad relativa I/I _o
5	13.94	d
	19.35	d
	21.03	d
	21.29	d
10	28.11	d
	29.21	d
	30.34	d
	32.93	d

15 Las posiciones, anchuras e intensidades relativas de los picos de difracción, adicionales a los mostrados concretamente en las anteriores tablas pueden modificarse según la composición química del material (tipo de agente estructurante, relación Si/Ge, presencia de otros

20 heteroátomos trivalentes y/o tetravalentes (uno o varios) en la red, además de silicio y/o germanio, como por ejemplo: aluminio, boro, titanio, vanadio, etc.), así como del grado de hidratación y el tamaño de cristal.

Así, la tabla III muestra el patrón de difracción de rayos X típico del material zeolítico ITQ-17 de la presente invención tal y como se sintetiza, debiéndose observar que la variación en las medidas del ángulo 2 θ debido al error instrumental se estima en ± 0.5 grados.

La tabla III es representativa especialmente de materiales zeolíticos ITQ-17 con una relación Si/Ge=5 y preparada con bencil-DABCO como agente estructurante.

Tabla III

	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I ₀
	6.91	mf
5	9.60	mf
	13.44	d
	15.09	d
	16.51	d
	16.84	d
10	19.29	m
	20.48	d
	20.79	d
	21.34	m
	21.88	mf
15	22.94	d
	23.79	d
	24.80	d
	25.79	d
	27.00	d
20	27.80	d
	28.53	d
	29.09	d
	30.40	d
	31.14	d
25	32.56	d
	33.53	d
	35.04	d
	35.63	d
	37.60	d
30	39.01	d

Por otra parte, en la tabla IV se presenta los valores del ángulo 2θ e intensidades relativas (I/I_0) de las reflexiones del difractograma de rayos X de polvo de la anterior muestra de ITQ-17 de la tabla III, tras ser

calcinada a 580°C para eliminar los compuestos orgánicos ocluidos en el interior de la zeolita.

Tabla IV

	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I ₀
5	6.94	mf
	9.60	mf
	13.38	d
	13.94	d
10	15.01	d
	15.48	d
	16.87	d
	19.35	d
	21.03	d
15	21.29	d
	22.09	m
	23.10	d
	23.99	d
	24.96	d
20	25.91	d
	26.90	d
	28.11	d
	29.21	d
	30.34	d
25	31.21	d
	32.93	d
	34.41	d
	35.30	d
	35.98	d
30	39.39	d

Los patrones de difracción de rayos X de la zeolita ITQ-17, tal y como se sintetiza, se ha obtenido en un difractometro Philips PW 1830 con un controlador PW 1710 y
 35 empleando la radiación K α del Cu, obteniéndose un

difractograma mediante el método de polvo y utilizando una rendija de divergencia fija.

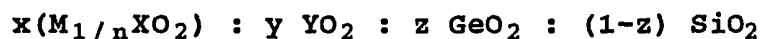
En lo que se refiere a los valores del ángulo 2θ (grados) e intensidades relativas $(I/I_0)\%$, I_0 es la
 5 intensidad del pico más intenso al cual se le asigna un valor de 100. La variación en las medidas del ángulo 2θ debido al error instrumental se estima en ± 0.05 grados.

Por otra parte, en las anteriores tablas las intensidades relativas se han expresado en los siguientes
 10 términos:

d= intensidad débil (entre 0 y 20%);
 m= intensidad media (entre 20 y 40%);
 f= intensidad fuerte (entre 40 y 60%); y
 mf= intensidad muy fuerte (entre 60 y 100%).

15

En una primera realización de la zeolita ITQ-17, T es Si, de manera que presenta la fórmula empírica



20

donde x posee un valor inferior a 0.2; y tiene un valor menor de 0.1; z posee un valor entre 1 y 0; M es H⁺ o uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, como por
 25 ejemplo Al, Ga, B, Cr o Fe e Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4, como por ejemplo Ti, Sn o V.

En una segunda realización de la zeolita ITQ-17, T es Si e y es cero, de manera que presenta la fórmula empírica

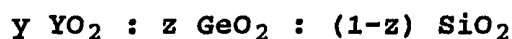
30



donde x posee un valor inferior a 0.2, preferentemente inferior a 0.067, y más preferentemente inferior a 0.05,
 35 pudiendo ser igual a cero; z posee un valor entre 1 y 0, y

preferentemente entre 0.67 y 0.01, y más preferentemente entre 0.5 y 0.025; M es H⁺ o uno o varios cationes inorgánicos de carga +n y X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, como por ejemplo Al, Ga, B, Cr o Fe.

En una tercera realización de la zeolita ITQ-17, x es cero y T es Si, de manera que presenta la fórmula empírica



10

donde y tiene un valor menor de 0.1, preferentemente menor de 0.05 y más preferentemente menor de 0.02, pudiendo ser igual a cero; z posee un valor entre 1 y 0, y preferentemente entre 0.67 y 0.01, y más preferentemente entre 0.5 y 0.025; e Y es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4, como por ejemplo Ti, Sn o V.

En una cuarta realización de la zeolita ITQ-17, M es H, T es Si, e y es cero, de manera que presenta la fórmula empírica

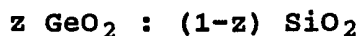
20



en la cual X es un elemento trivalente (Al, B, Ga, Cr o Fe), x posee un valor inferior a 0.2, preferentemente menor de 0.067, y más preferentemente menor de 0.05, pudiendo ser igual a cero; z posee un valor entre 1 y 0, y preferentemente entre 0.67 y 0.01, y más preferentemente entre 0.5 y 0.025.

En una quinta realización de la zeolita ITQ-17, x e y son cero; y T es Si, de manera que presenta la fórmula empírica

30

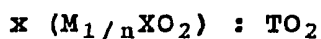


donde z posee un valor entre 1 y 0, y preferentemente entre 0.67 y 0.01, y más preferentemente entre 0.5 y 0.025.

En una sexta realización de la zeolita ITQ-17, z e y

35

son cero; de manera que presenta la fórmula empírica

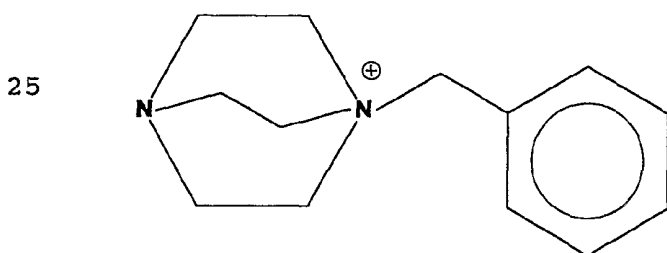


5 donde x posee un valor inferior a 0.2; M es H⁺ o uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, como por ejemplo Al, Ga, B, Cr o Fe e T es uno o varios elementos químicos con estado de oxidación +4, como por ejemplo Si,
10 Ge, Ti, Sn o V, y puede ser preferentemente sólo o al menos primordialmente Si..

Las zeolitas ITQ-17 pueden obtenerse mediante un método de preparación que se basa en el calentamiento a temperaturas entre 80°C y 200°C, y preferentemente entre
15 100°C y 200°C, y más preferentemente entre 130°C y 175°C de una mezcla de reacción que contiene uno o más de los siguientes agentes directores de la estructura: los cationes bencil-Q y bencil-DABCO, que tienen las siguientes estructuras:

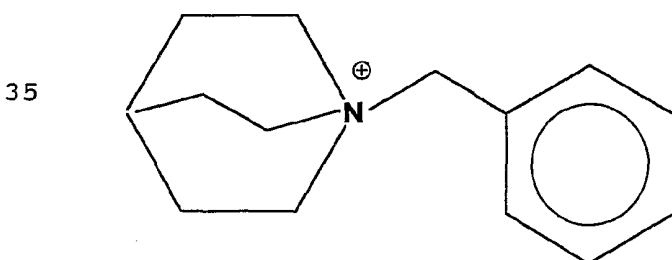
20

Bencil-DABCO



30

Bencil-Q



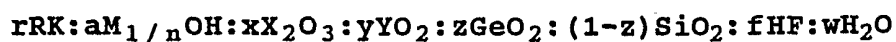
5

La mezcla de síntesis contiene además una fuente de silicio entre las que se prefieren sílice amorfa, sílice coloidal, gel de sílice, haluros de silicio y/o tetraalquilortosilicato, opcionalmente, pero preferentemente se puede adicionar una fuente de germanio como por ejemplo óxido de germanio, haluros de germanio y/o alcóxidos de germanio. Opcionalmente, la mezcla de síntesis puede contener un elemento trivalente como por ejemplo Al, B, Ga, Cr, Fe y/o opcionalmente también puede contener una fuente de titanio y/o vanadio como por ejemplo un alcóxido o haluro de titanio y un alcóxido o sulfato de vanadio, y Sn. Por último, una fuente de aniones fluoruro como agente mineralizante.

La composición de síntesis necesaria para sintetizar ITQ-17 depende del agente estructurante utilizado.

En un procedimiento general de síntesis, la fuente de sílice y opcionalmente germanio se disuelven en uno o más de los agentes directores de estructura que se reivindican en la presente invención: bencil-DABCO, bencil-Q . A continuación, si así se requiere se adicionarían las fuentes de los elementos trivalente y/o tetravalente (distinto de silicio y germanio). Por último, la fuente de aniones fluoruro. El pH final de la mezcla está comprendido entre 6 y 9.

La composición de la mezcla de síntesis responde a la fórmula empírica general



donde M es H+ o uno o varios cationes inorgánicos de

carga +n; X es uno o varios elementos trivalentes, preferiblemente Al, B, Ga, Fe o Cr; Y es uno o varios elementos tetravalentes, preferentemente Ti, Sn o V; R es un catión orgánico, preferiblemente bencil-DABCO, bencil-Q o mezclas de ambos y K es un anión, preferentemente haluro, hidróxido o mezclas de ambos.

En el caso de utilizar el catión bencil-DABCO como agente estructurante los valores de r, a, x, y, z, f, y w están en los rangos:

10 $r = \text{bencil-DABCO}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 3 \text{ y } 0.01, \text{ y}$
preferiblemente entre 1 y 0.03.

$a = M_{1/n}\text{OH}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-1.0, \text{ preferiblemente } 0-0.2$

$x = X_2O_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 0-0.1, \text{ preferiblemente}$
entre 0-0.033, y más preferiblemente entre 0-0.025

15 $y = YO_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 0-0.1, \text{ preferiblemente}$
entre 0-0.05, y más preferentemente entre 0-0.02

$z = \text{GeO}_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 0.67 \text{ y } 0, \text{ preferiblemente}$
entre 0.5 y 0.01, y más preferentemente entre 0.5 y 0.025.

20 $w = H_2O/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 0-100, \text{ y preferiblemente } 1-$
50, y más preferiblemente 1-25.

$f = HF/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 3 \text{ y } 0.01, \text{ y preferentemente}$
entre 1 y 0.03.

En el caso de utilizar bencil-Q como agente estructurante los valores de r, a, x, y, z, f, y w están en los rangos

25 $r = \text{bencil-Q}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 3 \text{ y } 0.01, \text{ y}$
preferiblemente entre 1 y 0.03.

$a = M_{1/n}\text{OH}/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = 0-1.0, \text{ preferiblemente } 0-0.2$

30 $x = X_2O_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 0-0.1, \text{ preferiblemente}$
entre 0-0.033, y más preferiblemente entre 0-0.00625.

$y = YO_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2) = \text{entre } 0-0.1, \text{ preferiblemente}$
entre 0-0.05, y más preferentemente entre 0-0.02

35 $z = \text{GeO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) = \text{entre } 0 \text{ y } 0.5,$
preferiblemente entre 0.04 y 0.33, y más preferentemente
entre 0.125 y 0.33.

$w = \text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 0-100, y preferiblemente 1-50, y más preferiblemente 1-25.

$f = \text{HF}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 3 y 0.01, y preferentemente entre 1 y 0.03.

5 En el caso de utilizar mezclas de bencil-DABCO y bencil-Q como agente estructurante los valores de r , a , x , y , z , f , y w están en los rangos

$r = (\text{bencil-DABCO} + \text{bencil-Q})/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 3 y 0.01, y preferiblemente entre 1 y 0.03.

10 $a = \text{M}_1/\text{nOH}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ 0-1.0, preferiblemente 0-0.2

$x = \text{X}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 0-0.1, preferiblemente entre 0-0.033, y más preferiblemente entre 0-0.025

$y = \text{YO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 0-0.1, preferiblemente entre 0-0.05, y más preferentemente entre 0-0.02

15 $z = \text{GeO}_2/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 0 y 0.67, preferiblemente entre 0.01 y 0.5, y más preferentemente entre 0.025 y 0.5.

$w = \text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 0-100, y preferiblemente 1-50, y más preferiblemente 1-25.

20 $f = \text{HF}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2) =$ entre 3 y 0.01, y preferentemente entre 1 y 0.03,

siendo la relación $\text{bencil-DABCO}/(\text{bencil-DABCO} + \text{bencil-Q})$ puede variar entre 0 y 1, ambos excluidos.

25 En la mezcla de síntesis se pueden introducir cristales, preferentemente de zeolita y más preferentemente de zeolita ITQ-17 como simiente. Las semillas pueden ser añadidas como una suspensión de los cristales en un líquido adecuado, como un gel preorganizado, o como un sólido seco.

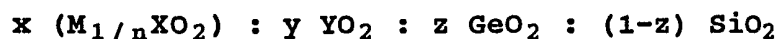
30 El tratamiento térmico de la mezcla de reacción puede realizarse en estático o con agitación de la mezcla.

35 La zeolita ITQ-17 obtenida mediante el presente método de síntesis puede ser separada de las aguas madres por filtración o centrifugación, y se puede calcinar en vacío, aire, N_2 , u otro gas inerte con el fin de eliminar el compuesto orgánico. Para ello se requieren temperaturas de

al menos 250°C, y más preferentemente superiores a 400°C.

El patrón de difracción del material sin calcinar obtenido corresponde al de la zeolita ITQ-17 y que se presenta en la tabla 1.

- 5 El material una vez calcinado (cuando T es Si) responde a la fórmula general



- 10 donde x posee un valor inferior a 0.2, preferentemente inferior a 0.067, y más preferentemente inferior a 0.05, pudiendo ser igual a cero; y tiene un valor menor de 0.1, preferentemente menor de 0.05 y más preferentemente menor de 0.02, pudiendo ser igual a cero; z posee un valor entre 1 y
15 0, y preferentemente entre 0.67 y 0.01, y más preferentemente entre 0.5 y 0.025, M es H⁺ o uno o varios cationes inorgánicos de carga +n; X es uno o varios elementos químicos de estado de oxidación +3, como por ejemplo Al, Ga, B, Cr o Fe e Y es uno o varios elementos
20 químicos con estado de oxidación +4, como por ejemplo Ti, Sn o V.

- El material obtenido mediante el método de síntesis reivindicado en esta memoria es útil como catalizador de alquilación de aromáticos con olefinas y alcoholes, y más
25 específicamente como catalizador de alquilación de benceno con propileno. Como catalizador o aditivo de craqueo catalítico de hidrocarburos. La zeolita ITQ-17 sintetizada mediante la presente invención se reivindica como componente de catalizadores de hidrocraqueo, e hidrocraqueo suave de
30 hidrocarburos y en general de compuestos orgánicos, como catalizador de desparafinado e isodesparafinado, como catalizador de acilación de compuestos aromáticos sustituidos y en reacciones de Meerwein-Pondorf-Verley, y cuando el material sintetizado según el presente método de
35 síntesis contiene Ti se reivindica su utilización como

catalizador de oxidación de olefinas a epóxidos y alcoholes, oxidación de tioéteres a sulfóxidos y sulfonas, amoxidación de ciclohexanona a ciclohexanonaoxima con NH_3 . En el caso de que el material ITQ-17, sintetizado según la presente reivindicación contenga Sn se reivindica su uso como catalizadores en reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verley, y en reacciones de Bayer-Williger utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 A continuación y para contribuir a la comprensión de la invención, se describirán unos ejemplos de ejecución de la misma, en cuyos ejemplos se hace referencia a unas figuras que forman parte integrante de la presente descripción, y en las que,

15 la figura 1 es un patrón de difracción de rayos X del material tal y como se sintetiza del ejemplo 1;

la figura 2 es un patrón de difracción de rayos X del material del ejemplo 1 después de su calcinación;

20 la figura 3 es un patrón de difracción de rayos X del material tal y como se sintetiza del ejemplo 2;

la figura 4 es un patrón de difracción de rayos X del material tal y como se sintetiza del ejemplo 3;

la figura 5 es un patrón de difracción de rayos X del material tal y como se sintetiza del ejemplo 4; y

25 la figura 6 es un patrón de difracción de rayos X del material tal y como se sintetiza del ejemplo 5.

EJEMPLO 1.

En este ejemplo se describe la síntesis de ITQ-17 conteniendo Si y Ge en una relación $\text{Si/Ge} = 5$, y utilizando el catión bencil-DABCO como agente director de estructura

30 5.79g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 16.7g de una solución acuosa de bencil-DABCO ($9.98 \cdot 10^{-4}$ moles de bencil-DABCO(OH)/g). A continuación se adicionan 0.581g de GeO_2 . Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 7.26g de agua.

Por último, se añaden 0.67 de HF (aq., 50%). La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 14h de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 18g de zeolita ITQ-17 por cada 100g de gel de síntesis. Posteriormente, el material se calcina a 580°C.

La figura 1 muestra el patrón de difracción del material obtenido tal y como se sintetiza mientras que la figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos X del mismo material en su estado calcinado y anhidro.

Ejemplo 2.

En este ejemplo se describe la síntesis de ITQ-17 conteniendo Si y Ge en una relación Si/Ge = 2, y utilizando el catión bencil-DABCO como agente director de estructura

4.17g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 7.5g de una solución acuosa de bencil-DABCO (2.10^{-3} moles de bencil-DABCO(OH)/g). A continuación se adicionan 1.045g de GeO₂ y 0.3g de agua. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS. Por último, se añaden 0.60 de HF (aq., 50%). La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 12h de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 13g de zeolita ITQ-17 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 3.

Ejemplo 3

En este ejemplo se describe la síntesis de ITQ-17 conteniendo Si y Ge en una relación Si/Ge = 5, y utilizando el catión bencil-Q como agente director de estructura.

5.8g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 21.4g de una solución acuosa de bencil-Q ($7.8.10^{-4}$ moles de bencil-Q(OH)/g). A continuación se adicionan 0.58g de GeO₂. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 12.55g de agua. Por último, se

añaden 0.667g de HF (aq., 50%). La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 14h de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 24g de zeolita ITQ-17 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 4.

Ejemplo 4

En este ejemplo se describe la síntesis de ITQ-17 conteniendo Si, Al y Ge en una relación Si/Ge = 15, y utilizando el catión bencil-DABCO como agente director de estructura

7.32g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 21.8g de una solución acuosa de bencil-DABCO ($9.27 \cdot 10^{-4}$ moles de bencil-DABCO(OH)/g). A continuación se adicionan 0.245g de GeO₂ y 0.306g de isopropoxido de aluminio. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 5.6g de agua. Por último, se añaden 0.75g de HF (aq., 50%). La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 150°C. Tras 7 días de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 9g de zeolita ITQ-17 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la figura 5.

Ejemplo 5

En este ejemplo se describe la síntesis de ITQ-17 conteniendo Si y Ge en una relación Si/Ge = 15, y utilizando el catión bencil-DABCO como agente director de estructura

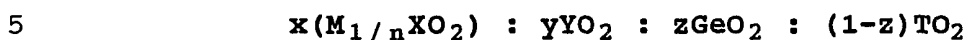
6.51 de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 16.7g de una solución acuosa de bencil-DABCO ($9.98 \cdot 10^{-4}$ moles de bencil-DABCO(OH)/g). A continuación se adicionan 0.218g de GeO₂. Se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol, formado en la hidrólisis del TEOS, y 7.13g de agua. Por último, se añaden 0.67g de HF (aq., 50%). La mezcla resultante se calienta en autoclaves recubiertos

internamente de PTFE a 150°C. Tras 39h de calentamiento se filtra la mezcla y se obtienen 15g de zeolita ITQ-17 por cada 100g de gel de síntesis.

El patrón de difracción de rayos X se presenta en la
5 figura 6.

REIVINDICACIONES:

1. Un material cristalino microporoso de naturaleza zeolítica con una composición química en el estado calcinado y anhídrico que puede representarse por la fórmula empírica



donde

x tiene un valor entre 0 y 0.2;

y tiene un valor entre 0 y 0.1;

z tiene un valor entre 1 y 0;

10 siendo al menos uno de z, x e y superior a cero;

M está seleccionado entre H⁺ y cationes inorgánicos de carga +n;

X es es al menos un elemento químico de estado de oxidación +3,

15 Y es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4,

T es al menos un elemento químico con estado de oxidación +4,

20 donde el material, en estado tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X de

	2θ (±0,5grados)	Intensidad relativa I/I _o
	6.91	mf
	9.60	mf
	19.29	m
25	21.34	m
	21.88	mf
	27.00	d
	27.80	d
	29.09	d
30	30.40	d
	32.56	d
	35.04	d
	35.63	d
35	39.01	d

y donde el material en estado calcinado y anhidro, tiene un patrón de difracción de rayos X de

	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I ₀
5	6.94	mf
	9.60	mf
	13.38	d
	15.01	d
	22.09	m
	24.96	d
10	26.90	d

donde en los que

d= es una intensidad relativa débil, a saber entre 0 y 20%;

15 m= es una intensidad relativa media, a saber entre 20 y 40%; y

mf= es una intensidad relativa muy fuerte, a saber entre 60 y 100%.

20 2. Un material según la reivindicación 1, donde el material, en estado tal y como se sintetiza, tiene un patrón de difracción de rayos X que presenta además los valores del ángulo 2θ e intensidades relativas (I/I₀)

	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I ₀
25	15.09	d
	16.51	d
	20.48	d
	22.94	d
	24.80	d
30	28.53	d
	31.14	d
	39.01	d

35 y donde el material, en estado en estado calcinado y anhidro, tiene un patrón de difracción de rayos X que

presenta además los valores del ángulo 2θ e intensidades relativas (I/I_0)

	2θ ($\pm 0,5$ grados)	Intensidad relativa I/I_0
5	13.94	d
	19.35	d
	21.03	d
	21.29	d
	28.11	d
10	29.21	d
	30.34	d
	32.93	d

3. Un material según la reivindicación 1 o 2, donde T es Si

4. Un material según la reivindicación 1 o 2, donde T es Si; e y es cero.

5. Un material según la reivindicación 1 o 2, donde x es cero; y T es Si.

6. Un material según la reivindicación 1 o 2, donde M es H, T es Si, e y es cero.

7. Un material según la reivindicación 1 o 2, donde x e y son cero; y T es Si.

8. Un material según la reivindicación 1 o 2, donde z e y son cero.

9. Un material según la reivindicación 1 o 2, donde z e y son cero, y T es Si.

10. Un material según la reivindicación 1 u 8, donde T está

seleccionado entre Si, Ge, Ti, Sn y V.

11. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 8, en el que X está
5 seleccionado entre Al, Ga, B, Cr, y (Fe + T).

12. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 5, en el que Y está seleccionado entre Ti, Sn y V.

10

13. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 9, en el que x tiene un valor inferior a 0,067 pero superior a cero.

14. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 5, en el que y tiene un valor inferior a 0,05 pero superior a cero.

15. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que z tiene un valor entre 0,67 y 0,1.

16. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 6, 8 y 9, en el que x tiene un
25 valor inferior a 0,05.

17. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 y 5, en el que y tiene un valor inferior a 0,02.

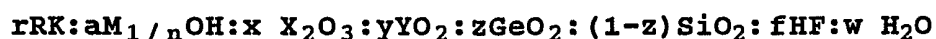
30

18. Un material según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que z tiene un valor entre 0,5 y 0,025.

35 19. Un método para sintetizar una zeolita de acuerdo con

una de las reivindicaciones 1-18, que comprende someter al calentamiento una mezcla de reacción que contiene

- una fuente de SiO_2 ,
 - 5 - opcionalmente una fuente de GeO_2 ,
 - opcionalmente una fuente de al menos otro elemento tetravalente Y, preferentemente Ti, V o Sn,
 - opcionalmente una fuente de al menos otro elemento trivalente X, preferentemente Al, B, Ga, Fe, o Cr,
 - 10 - catión orgánico seleccionado entre catión bencil-DABCO, catión bencil-Q, y una mezcla catión bencil-DABCO y bencil-Q en una relación bencil-DABCO/(bencil-DABCO+bencil-Q) entre 0 y 1,
 - una fuente de aniones fluoruro,
 - 15 - y agua
- a temperatura entre 80 y 200°C, preferentemente entre 130 y 200°C, hasta conseguir una cristalización de la mezcla de reacción,
- donde la composición de la mezcla de reacción tiene la
- 20 fórmula empírica general



donde los valores de r, a, x, y, z, f y w son

25 r = catión orgánico/($\text{SiO}_2+\text{GeO}_2$) es 3 y 0.01, y preferiblemente 1 y 0.03.

a = $M_{1/n}OH/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$ es 0-1.0, preferiblemente 0-0.2

x = $X_2O_3/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$ es 0-0.1, preferiblemente 0-0.033, y más preferiblemente 0-0.025, cuando el catión orgánico es uno de bencil-DABCO y bencil-DABCO+bencil-Q, y

30 más preferiblemente 0-0.00625 cuando el catión orgánico es bencil-Q sólo,

y = $YO_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$ es 0-0.1, preferiblemente 0-0.05, y más preferentemente 0-0.02

35 z = $GeO_2/(\text{SiO}_2+\text{GeO}_2)$ es

0.67 y 0, preferentemente 0.5 y 0.01, y más preferentemente 0.5 y 0.025 cuando el catión es uno de bencil-DABCO y bencil-DABCO+bencil-Q, y,
0.5-0, preferiblemente 0,33-0,04 y más preferiblemente 0,33-0,125, cuando el catión orgánico es bencil-Q sólo
5 $w = \text{H}_2\text{O}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$ es 0-100, y preferiblemente 1-50, y más preferiblemente 1-25,
 $f = \text{HF}/(\text{SiO}_2 + \text{GeO}_2)$ es 3 y 0.01, y preferentemente 1 y
10 0.03,
donde
al menos uno de x, z e y es superior a 1,
y donde
M está seleccionado entre H⁺ y al menos un catión
15 inorgánico de carga +n;
X es al menos un elemento trivalente, preferiblemente Al, B, Ga, Fe o Cr;
Y es al menos un elemento tetravalente, preferentemente Ti, Sn o V;
20 R es el catión orgánico; y
K es un anión, preferentemente haluro, hidróxido o mezclas de los mismos.

20. Un método según la reivindicación 19, en el que el
25 catión orgánico es añadido a la mezcla de reacción en forma de hidróxido o en forma de una mezcla de hidróxido y otra sal, preferentemente un haluro.

21. Un método según la reivindicación 19 o 20, donde a la
30 mezcla de reacción se le añade una cantidad de un material cristalino como promotor de la cristalización, estando dicha cantidad comprendida en el rango 0.01 a 15% en peso con respecto al total de sílice añadida, preferentemente 0.05 a
35 5%.

22. Un método según la reivindicación 21, caracterizado porque el material cristalino añadido como promotor de cristalización, es un material cristalino como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18.

5

23. Un método de uso de un material cristalino definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, como catalizador en un proceso seleccionado entre procesos de craqueo, hidrocraqueo, hidrocraqueo suave de hidrocarburos y/o hidrocarburos funcionalizados, hidroisomerización de olefinas, alquilación de olefinas con isoparafinas, alquilación de aromáticos con olefinas o alcoholes, y de alquilación de benceno con propileno, donde el método comprende poner en contacto reactivos seleccionados con el material cristalino.

10
15

24. Un método de uso de un material cristalino definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-18, como oxidante en un proceso de oxidación selectiva de compuestos orgánicos usando H_2O_2 , peróxidos orgánicos o hidroperóxidos orgánicos, donde el método comprende poner en contacto reactivos seleccionados con el material cristalino.

20

25. Un método de uso de un material cristalino que contiene Sn, definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 5, 8, 10, 14 o 17, como agente oxidante en un proceso de oxidación del tipo Baeyer-Villiger, donde el método comprende poner en contacto reactivos seleccionados con el material cristalino.

25
30

26. Un método de uso de un material cristalino que contiene Sn, definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 5, 8, 10, 14 o 17, como catalizador en un proceso de oxidación del tipo Meerwein-Pondorf-Verley, donde el método comprende poner en contacto reactivos seleccionados con el

35

material cristalino.

27. Un método de uso de un material cristalino que contiene Ti, definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 5 3, 5, 8, 10, 14 o 17, como catalizador de oxidación en un proceso seleccionado entre procesos de olefinas a epóxidos y alcoholes, oxidación de tioéteres a sulfóxidos y sulfonas, amoxidación de ciclohexanona a ciclohexanonaoxima con NH_3 , 10 donde el método comprende poner en contacto reactivos seleccionados con el material cristalino.

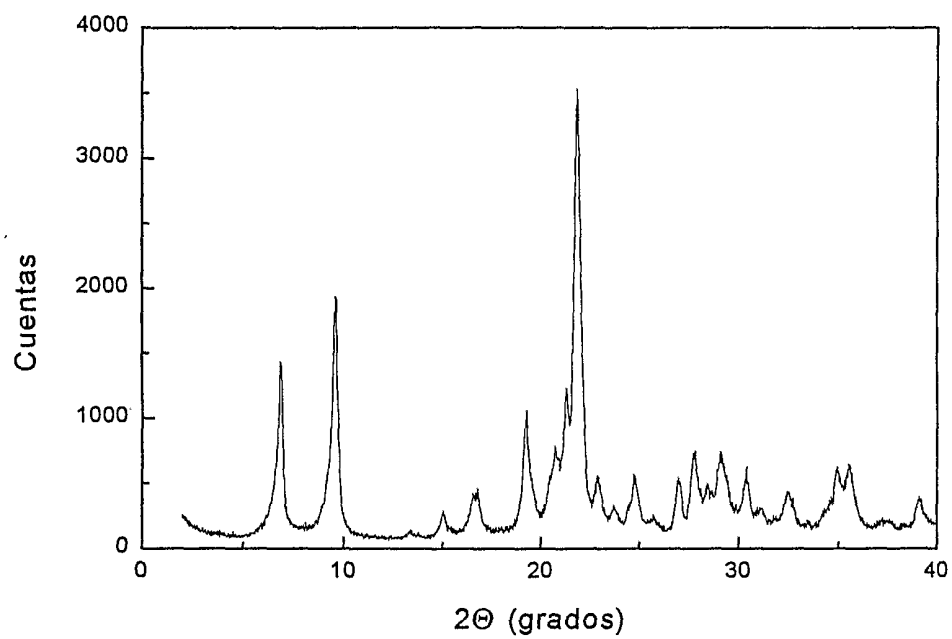


Figura 1

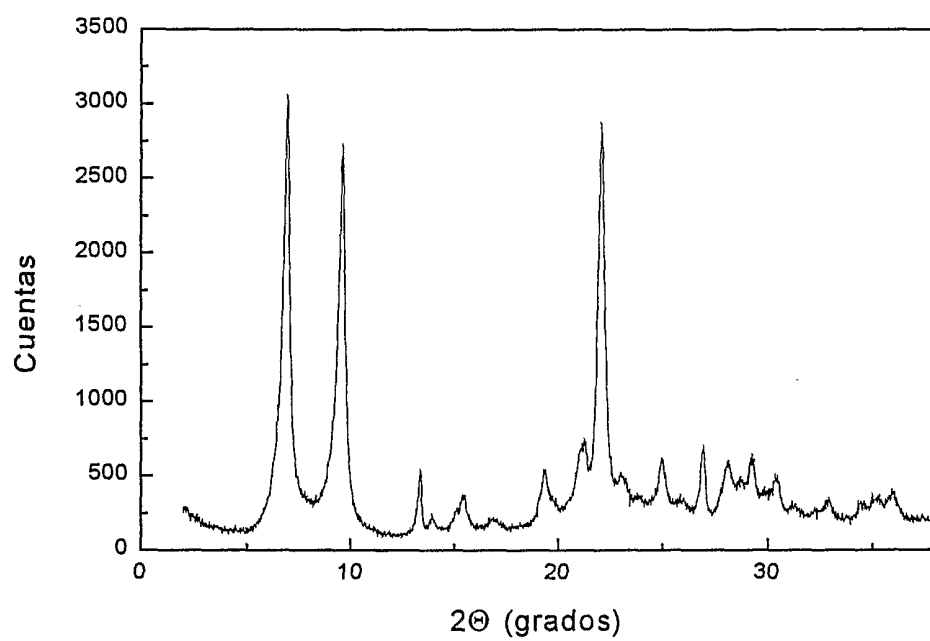


Figura 2

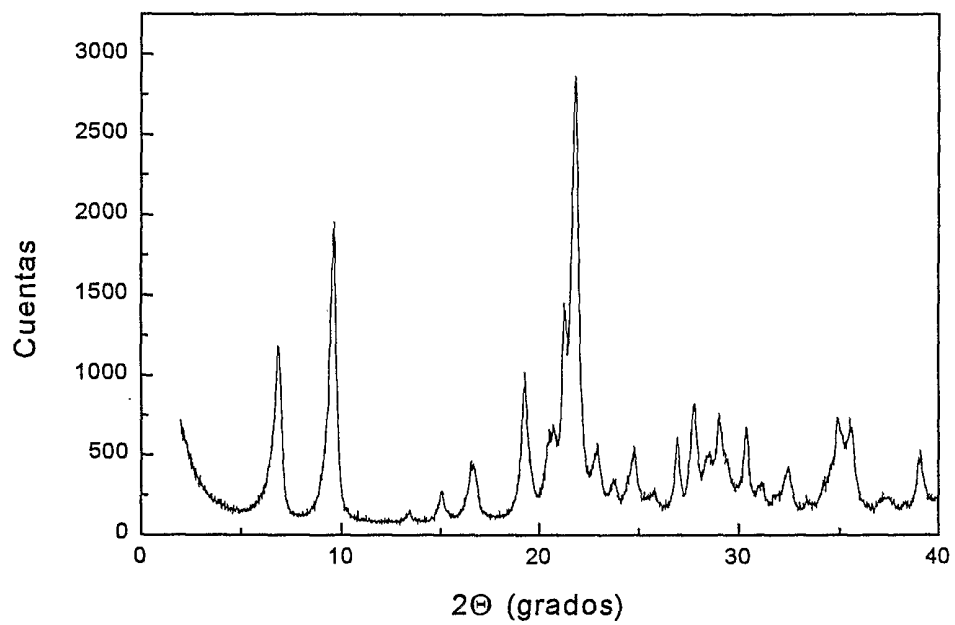


Figura 3

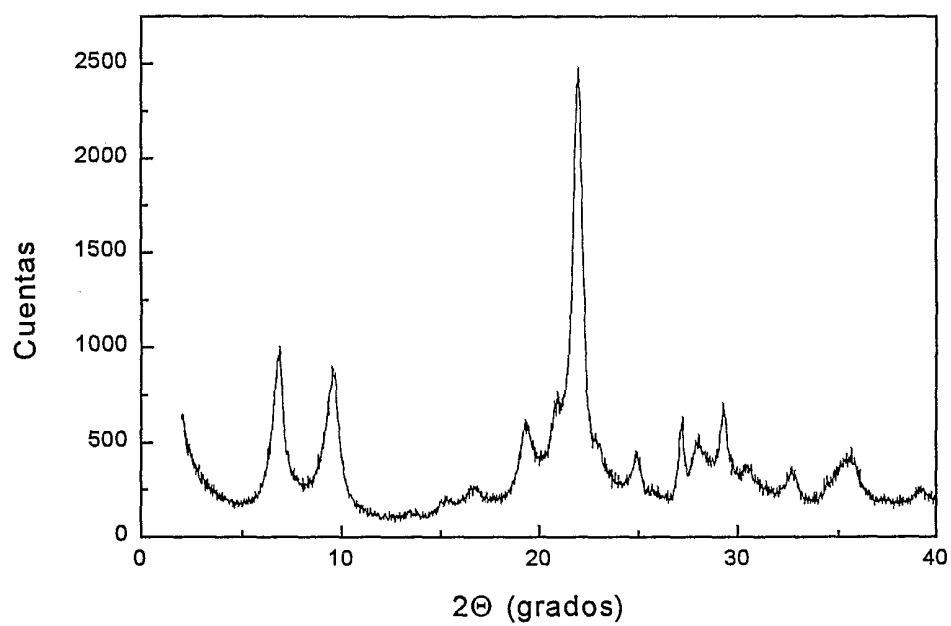


Figura 4

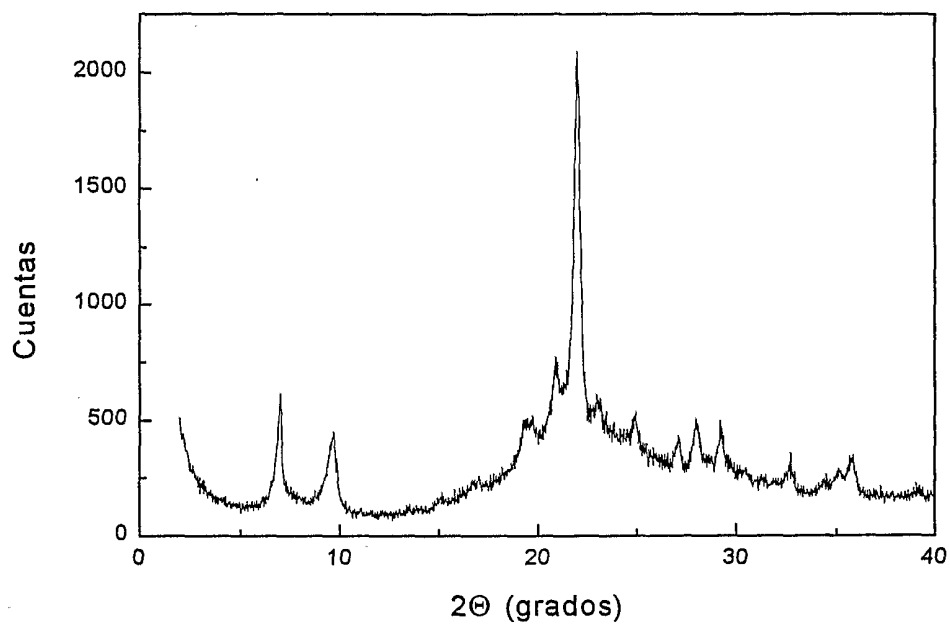


Figura 5

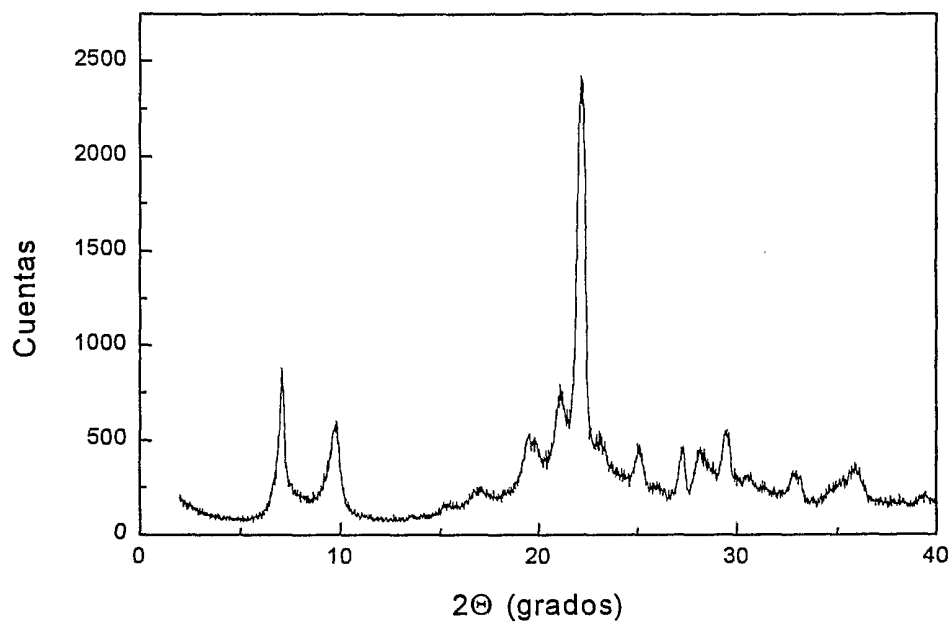


Figura 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES01/00385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 CIP⁷ C01B 39/48, B01J 29/04, C10G 11/02
 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)
 CIP⁷

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CIBEPAT, WPI, EPODOC, CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	CORMA, A.; Pure polimorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism; Angew. Chem., Int. Ed. 2001, volume 40, number 12, page 2277-2280, 18 June 2001 (18.06.01), ISSN 1433-7851	1-7, 15-22
P,X	CORMA, A.; Synthesis of pure polimorph C Of beta zeolite in a fluoride - free system; Chem. Commun.(Cambridge, U.K.) 2001, volume 16; pages 1486-1487; 10 August 2001 (10.08.01), ISSN 1359-7345	1-7, 15-18
A	WO 9829338 A (CHEVRON USA INC.) 9 Juillet 1998 (09.07.98); the all document	1-27
A	EP 91049 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 12 October 1983 (12.10.83); the all document	1-27

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 16 January 2001 (16.01.01)	Date of mailing of the international search report 25 January 2001 (25.01.01)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ S.P.T.O.	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International Application No

PCT/ES01/00385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9829338 A	09 .07.1998	EP 950019 A,B ZA 9711656 A AU 5800098 A US 6033643 A CN 1245476 A BR 9714196 A TW 367306 A KR 2000062389 A	20.10.1999 30.09.1998 31.07.1998 07.03.2000 23.02.2000 28.03.2000 21.08.1999 25.10.2000
EP 91049 A	12.10.1983	JP 58181721 A CA 1196902 A DE 3361758G G JP 1053207B B	24.10.1983 19.11.1985 20.02.1986 13.11.1989

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES/01/00385

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C01B 39/48, B01J 29/04, C10G 11/02

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, WPI, EPODOC, CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	CORMA, A.; Pure polimorph C of zeolite beta synthesized by using framework isomorphous substitution as a structure-directing mechanism; Angew. Chem., Int. Ed. 2001, volumen 40, número 12, páginas 2277-2280, 18.06.2001, ISSN 1433-7851	1-7, 15-22
P,X	CORMA, A.; Synthesis of pure polimorph C of beta zeolite in a fluoride - free system; Chem. Commun. (Cambridge, U.K.) 2001, volumen 16; páginas 1486-1487; 10.08.2001, ISSN 1359-7345	1-7, 15-18
A	WO 9829338 A (CHEVRON USA INC.) 09.07.1998; todo el documento	1-27
A	EP 91049 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 12.10.1983; todo el documento	1-27

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 16 Enero 2002 (16.01.2002)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

25 ENE 2002 25. 01. 02

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Funcionario autorizado

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
nº de fax +34 91 3495304

N. Vera Gutiérrez

nº de teléfono + 34 91 349 5475

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES01/00385

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 9829338 A	09 .07.1998	EP 950019 A,B	20.10.1999
		ZA 9711656 A	30.09.1998
		AU 5800098 A	31.07.1998
		US 6033643 A	07.03.2000
		CN 1245476 A	23.02.2000
		BR 9714196 A	28.03.2000
		TW 367306 A	21.08.1999
		KR 2000062389 A	25.10.2000
EP 91049 A	12.10.1983	JP 58181721 A	24.10.1983
		CA 1196902 A	19.11.1985
		DE 3361758G G	20.02.1986
		JP 1053207B B	13.11.1989