

(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
23 juillet 2009 (23.07.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/090338 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 37/00 (2006.01) **B01J 20/06** (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/001459

(22) Date de dépôt international :
17 octobre 2008 (17.10.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0707927 12 novembre 2007 (12.11.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **IFP**
[FR/FR]; 1 - 4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Mal-
maison Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LOR-
GOUILLOUX, Yannick** [FR/FR]; 14, rue Lesage,

F-87100 Limoges (FR). **PAILLAUD, Jean-Louis**
[FR/FR]; 58, rue du Docteur Mangeney, F-68100 Mul-
house (FR). **CAULLET, Philippe** [FR/FR]; 4, rue
Kellermann, F-68110 Illzach (FR). **PATARIN, Joël**
[FR/FR]; 10, rue des Merles, F-68720 Flaxlanden (FR).
BATS, Nicolas [FR/FR]; 6, impasse Giuseppe Verdi,
F-69320 Feyzin (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; IFP, 1-4, avenue de
Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

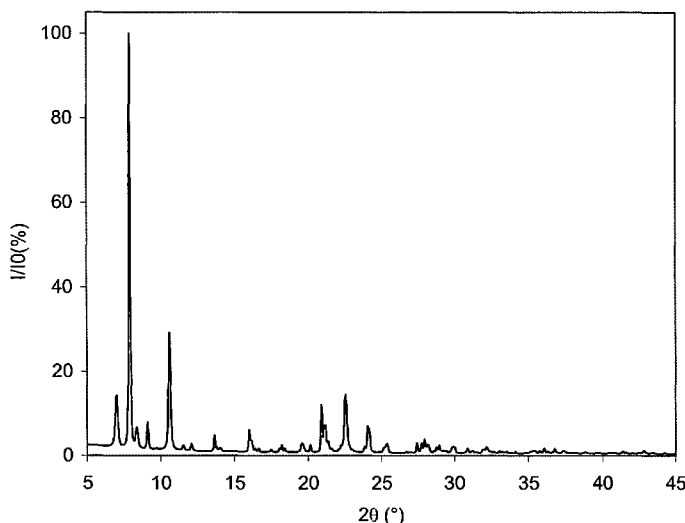
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM,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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: CRYSTALLISED SOLID IM-17 AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : SOLIDE CRISTALLISE IM-17 ET SON PROCEDE DE PREPARATION

FIG.1



(57) Abstract: The invention relates to a crystallised solid called IM17 that has an X-ray diffraction diagram such as indicated below. The solid has a chemical composition expressed by the empirical formula $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$, where R is one or more organic species comprising 1,10-bis(trimethylammonium)decane X is one or more tetravalent elements different from germanium, and Z is at least one trivalent element.

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/090338 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(57) **Abrégé** : L'invention concerne un solide cristallisé, désigné sous 1/ appellation IM-17, lequel présente un diagramme de diffraction de rayons X tel que donné ci-dessous. Ledit solide présente une composition chimique, exprimée selon la formule empirique $mX02, nGeO2 : p22O3 : qR : wH20$, où R représente au moins une espèce organique constituée par le cation décane-1) 10-bistri-méthylammonium, X représente un ou plusieurs élément (s) tétravalent (s) différent (s) du germanium et Z représente au moins un élément trivalent.

SOLIDE CRISTALLISE IM-17 ET SON PROCEDE DE PREPARATION

Domaine technique

5

La présente invention se rapporte à un nouveau solide cristallisé appelé ci-après IM-17 présentant une nouvelle structure cristalline ainsi qu'au procédé de préparation dudit solide.

Art antérieur

10

La recherche de nouveaux tamis moléculaires microporeux a conduit au cours des dernières années à la synthèse d'une grande variété de cette classe de produits. Une grande variété d'aluminosilicates à structure zéolithique caractérisés notamment par leur composition chimique, le diamètre des pores qu'ils contiennent, la forme et la géométrie de leur système microporeux a ainsi été développée.

15

Parmi les zéolithes synthétisées depuis une quarantaine d'années, un certain nombre de solides ont permis de réaliser des progrès significatifs dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse. Parmi celles-ci, on peut citer la zéolithe Y (US 3,130,007) et la zéolithe ZSM-5 (US 3,702,886). Le nombre de nouveaux tamis moléculaires, recouvrant les zéolithes, synthétisés chaque année est en progression constante. Pour avoir une description plus complète des différents tamis moléculaires découverts, on peut utilement se référer à l'ouvrage suivant : "Atlas of Zeolite Framework Types", Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, Fifth Revised Edition, 2001, Elsevier. On peut citer la zéolithe NU-87 (US-5,178,748), la zéolithe MCM-22 (US-4,954,325) ou bien encore le gallophosphate (clovélite) de type structural CLO (US-5,420,279), ou encore les zéolithes ITQ-12 (US-6,471,939), ITQ-13 (US-6,471,941), CIT-5 (US-6,043,179), ITQ-21 (WO-02/092511), ITQ-22 (Corma, A. et al, *Nature Materials* 2003, 2, 493), SSZ-53 (Burton, A., et al, *Chemistry : a Eur. Journal*, 2003, 9, 5737), SSZ-59 (Burton, A., et al, *Chemistry : a Eur. Journal*, 2003, 9, 5737), SSZ-58 (Burton, A., et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 1633) et UZM-5 (Blackwell, C.S. et al, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 1737).

20

25

30

Plusieurs des zéolithes précédemment citées ont été synthétisées en milieu fluorure dans lequel l'agent mobilisateur n'est pas l'ion hydroxyde habituel mais l'ion fluorure selon un

procédé initialement décrit par Flanigen et al (US-4,073,865), puis développé par J.-L. Guth et al. (Proc. Int. Zeol. Conf., Tokyo, 1986, p. 121). Les pH des milieux de synthèses sont typiquement proches de la neutralité. Un des avantages de ces systèmes réactionnels fluorés est de permettre l'obtention de zéolithes purement siliciques contenant moins de défauts que les zéolithes obtenues en milieu OH⁻ traditionnel (J.M. Chézeau et al., *Zeolites*, 1991, 11, 598). Un autre avantage décisif lié à l'utilisation de milieux réactionnels fluorés est de permettre l'obtention de nouvelles topologies de charpente silicique contenant des doubles cycles à quatre tétraèdres (D4R), comme dans le cas des zéolithes ITQ-7, ITQ-12 et ITQ-13. Par ailleurs, l'utilisation conjointe de sources de germanium et de silicium dans les milieux de synthèse peut aussi permettre l'obtention de nouvelles charpentes de ce type, c'est-à-dire contenant des unités D4R, aussi bien en milieu basique classique non fluoré qu'en milieu fluoré, comme dans le cas des zéolithes ITQ-17 et ITQ-21 (A. Corma et al, *Chem. Commun.*, 2001, 16, 1486, *Chem. Commun.*, 2003, 9, 1050), ou IM-12 (JL.Paillaud et al, *Science*, 2004, 304, 990).

15

Description de l'invention

La présente invention a pour objet un nouveau solide cristallisé, appelé solide cristallisé IM-17, présentant une nouvelle structure cristalline. Ledit solide présente une composition chimique exprimée par la formule générale suivante : $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$ dans laquelle R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium et Z représente au moins un élément trivalent, m, n, p, q et w représentant respectivement le nombre de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R et H_2O et m est compris entre 0,75 et 0,95, n est compris entre 0,05 et 0,25, p est compris entre 0 et 0,1, q est compris entre 0 et 0,1 et w est compris entre 0 et 0,2.

25

Le solide cristallisé IM-17 selon l'invention présente, sous sa forme brute de synthèse, un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 1. Le solide cristallisé IM-17 selon l'invention présente, sous sa forme calcinée, un diagramme de diffraction de rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau 2. Ce nouveau solide cristallisé IM-17 présente une nouvelle structure cristalline.

30

Ces diagrammes de diffraction sont obtenus par analyse radiocristallographique au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). A partir de la position des pics de diffraction représentée par l'angle 2θ , on calcule, par la relation de Bragg, les équidistances réticulaires d_{hkl} caractéristiques de l'échantillon. L'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} est calculée grâce à la relation de Bragg en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ . Une erreur absolue $\Delta(2\theta)$ égale à $\pm 0,02^\circ$ est communément admise. L'intensité relative I/I_0 affectée à chaque valeur de d_{hkl} est mesurée d'après la hauteur du pic de diffraction correspondant. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé IM-17 selon l'invention, sous sa forme brute de synthèse, comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le tableau 1. Le diagramme de diffraction des rayons X du solide cristallisé IM-17 selon l'invention, sous sa forme calcinée, comporte au moins les raies aux valeurs de d_{hkl} données dans le tableau 2. Dans la colonne des d_{hkl} , on a indiqué les valeurs moyennes des distances inter-réticulaires en Angströms (\AA). Chacune de ces valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre $\pm 0,2\text{\AA}$ et $\pm 0,003\text{\AA}$.

Tableau 1 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide cristallisé IM-17 brut de synthèse

2 θ (°)	d_{hkl} (\AA)	I/I_0	2 θ (°)	d_{hkl} (\AA)	I/I_0
4,55	19,41	ff	19,65	4,51	ff
6,98	12,65	ff	20,20	4,39	ff
7,92	11,15	FF	21,00	4,23	mf
8,35	10,58	ff	21,19	4,19	mf
9,12	9,68	ff	22,54	3,94	mf
10,60	8,34	mf	22,93	3,88	ff
11,58	7,64	ff	24,12	3,69	f
12,13	7,29	ff	24,31	3,66	f
14,02	6,31	ff	25,44	3,50	ff
15,50	5,71	ff	27,59	3,23	ff
16,12	5,50	ff	28,09	3,17	ff
16,67	5,31	ff	29,07	3,07	ff
18,07	4,91	ff	29,66	3,01	ff
18,46	4,80	ff	30,00	2,98	ff

Tableau 2 : Valeurs moyennes des d_{hkl} et intensités relatives mesurées sur un diagramme de diffraction de rayons X du solide cristallisé IM-17 calciné

2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀	2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	I/I ₀
4,65	18,98	ff	19,61	4,52	ff
7,04	12,55	f	20,15	4,40	ff
7,94	11,12	FF	20,89	4,25	f
8,39	10,53	ff	21,07	4,21	ff
9,13	9,68	ff	21,15	4,20	ff
10,64	8,31	mf	21,34	4,16	ff
11,58	7,64	ff	22,53	3,94	f
12,11	7,31	ff	23,87	3,73	ff
13,65	6,48	ff	24,07	3,69	ff
13,80	6,41	ff	24,19	3,68	ff
14,04	6,30	ff	25,18	3,53	ff
16,01	5,53	ff	25,39	3,51	ff
16,15	5,48	ff	27,43	3,25	ff
16,42	5,39	ff	27,74	3,21	ff
16,63	5,33	ff	27,94	3,19	ff
17,48	5,07	ff	28,21	3,16	ff
18,06	4,91	ff	28,79	3,10	ff
18,21	4,87	ff	28,98	3,08	ff
18,42	4,81	ff	29,93	2,98	ff

5

où FF = très fort ; m = moyen ; f = faible ; F = fort ; mf = moyen faible ; ff = très faible.

L'intensité relative I/I₀ est donnée en rapport à une échelle d'intensité relative où il est attribué une valeur de 100 à la raie la plus intense du diagramme de diffraction des rayons X : ff < 15 ; 15 ≤ f < 30 ; 30 ≤ mf < 50 ; 50 ≤ m < 65 ; 65 ≤ F < 85 ; FF ≥ 85.

10

Le solide cristallisé IM-17 selon l'invention présente une nouvelle structure cristalline de base ou topologie qui est caractérisée par son diagramme de diffraction X donné par la figure 1. La figure 1 a été établie à partir d'un solide cristallisé IM-17 sous sa forme calcinée.

15

Ledit solide IM-17 présente une composition chimique définie par la formule générale suivante : $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$ (I), où R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium et Z représente au moins un élément trivalent. Dans la formule (I), m, n, p, q et w représentent

respectivement le nombre de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R et H_2O et m est compris entre 0,75 et 0,95, n est compris entre 0,05 et 0,25, p est compris entre 0 et 0,1, q est compris entre 0 et 0,1 et w est compris entre 0 et 0,2.

Avantageusement, le rapport molaire X/Ge de la charpente du solide cristallisé IM-17 selon l'invention est compris entre 3 et 20, de préférence entre 3 et 10 et de manière très préférée entre 5 et 10. Le rapport molaire $\{(n+m)/p\}$ est supérieur ou égal à 10 et est de manière préférée supérieur ou égal à 100. La valeur de p est comprise entre 0 et 0,1, très préférentiellement comprise entre 0 et 0,05 et de manière encore plus préférée comprise entre 0,005 et 0,01. La valeur de q est comprise entre 0 et 0,1, avantageusement entre 0,01 et 0,05 et très avantageusement entre 0,03 et 0,05. La valeur prise par w est, selon l'invention, comprise entre 0 et 0,2, de préférence comprise entre 0,01 et 0,1. Sous la forme sèche et calcinée du solide cristallisé IM-17 selon l'invention, les valeurs de q et de w sont nulles.

Conformément à l'invention, X est préférentiellement choisi parmi le silicium, l'étain et le titane, très préférentiellement X est le silicium, et Z est préférentiellement choisi parmi l'aluminium, le bore, le fer, l'indium et le gallium et très préférentiellement Z est l'aluminium. De manière préférée, X est le silicium : le solide cristallisé IM-17 selon l'invention est alors, lorsque l'élément Z est présent, un métallogermanosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1 lorsqu'il se trouve sous sa forme brute de synthèse et identique à celui décrit dans le tableau 2 lorsqu'il se trouve sous sa forme calcinée. De manière encore plus préférée, X est le silicium et Z est l'aluminium : le solide cristallisé IM-17 selon l'invention est alors un aluminogermanosilicate cristallisé présentant un diagramme de diffraction des rayons X identique à celui décrit dans le tableau 1 lorsqu'il se trouve sous sa forme brute de synthèse et identique à celui décrit dans le tableau 2 lorsqu'il se trouve sous sa forme calcinée.

Dans le cas où le solide cristallisé IM-17 selon l'invention se présente sous sa forme brute de synthèse, c'est-à-dire directement issu de la synthèse et préalablement à toute étape de calcination(s) et/ou d'échange(s) d'ions bien connue de l'Homme du métier, ledit solide IM-17 comporte au moins une espèce organique azotée telle que celle décrite ci-après ou ses produits de décomposition, ou encore ses précurseurs. Sous forme brute de synthèse, la (ou les) espèce(s) organique(s) azotée(s) R présente(s) dans la formule générale définissant le solide IM-17 est (sont) au moins en partie, et de préférence entièrement, la(les)dite(s) espèce(s)

organique(s). Selon un mode préféré de l'invention, R est le cation décane-1,10-bistriméthylammonium, couramment appelé cation décaméthonium, et présentant la formule $(\text{CH}_3)_3\text{-N}^+\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-N}^+\text{-(CH}_3\text{)}_3$. Ladite espèce organique azotée R, qui joue le rôle de structurant, peut être éliminée par les voies classiques de l'état de la technique comme des

5 traitements thermiques et/ou chimiques.

Le solide cristallisé IM-17 selon l'invention est de préférence un solide zéolithique.

L'invention concerne également un procédé de préparation du solide cristallisé IM-17 dans lequel on fait réagir un mélange aqueux comportant au moins une source d'au moins un oxyde de germanium, au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement au moins une

10 source d'au moins un oxyde Z_2O_3 et au moins une espèce organique R, le mélange présentant préférentiellement la composition molaire suivante :

$(\text{XO}_2+\text{GeO}_2)/\text{Z}_2\text{O}_3$: au moins 10, de préférence au moins 20,

$\text{H}_2\text{O}/(\text{XO}_2+\text{GeO}_2)$: 5 à 50, de préférence 10 à 40,

$\text{R}/(\text{XO}_2+\text{GeO}_2)$: 0,1 à 1, de préférence 0,25 à 0,5,

15 XO_2/GeO_2 : 0,25 à 4, de préférence 1 à 4, et de manière très préférée de 1 à 2,

où X est un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium, de préférence le silicium, Z est un ou plusieurs élément(s) trivalent(s) choisi(s) dans le groupe formé par les éléments suivants : aluminium, fer, bore, indium et gallium, de préférence l'aluminium.

Conformément au procédé selon l'invention, R est une espèce organique azotée jouant le rôle

20 de structurant organique. Préférentiellement, R est le cation décane-1,10-bistriméthylammonium, couramment appelé cation décaméthonium, et présentant la formule $(\text{CH}_3)_3\text{-N}^+\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-N}^+\text{-(CH}_3\text{)}_3$. Pour la synthèse du solide IM-17 selon l'invention, on utilise généralement ledit cation sous sa forme hydroxyde laquelle est généralement obtenue par échange du dibromure de décaméthonium avec une résine échangeuse d'ions sous forme OH

25 ou par traitement à température ambiante d'une solution aqueuse de dibromure de décaméthonium par de l'oxyde d'argent Ag_2O .

La source de l'élément X peut être tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer cet

30 élément en solution aqueuse sous forme réactive. Avantageusement, lorsque l'élément X est le silicium, la source de silice peut être l'une quelconque de celles couramment utilisées dans la synthèse des zéolithes, par exemple de la silice solide en poudre, de l'acide silicique, de la

silice colloïdale ou de la silice dissoute ou du tétraéthoxysilane (TEOS). Parmi les silices en poudre, on peut utiliser les silices précipitées, notamment celles obtenues par précipitation à partir d'une solution de silicate de métal alcalin, telles que des silices aérosiles, des silices pyrogénées, par exemple du "CAB-O-SIL" et des gels de silice. On peut utiliser des silices colloïdales présentant différentes tailles de particules, par exemple de diamètre équivalent moyen compris entre 10 et 15 nm ou entre 40 et 50 nm, telles que celles commercialisées sous la marque déposée "LUDOX".

La source de germanium peut être tout composé comprenant l'élément germanium et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. La source de germanium peut être un oxyde de germanium cristallisé sous les formes dites quartz ou rutile. On peut aussi utiliser des sources de germanium telles que le tétraéthoxygermanium ou le tétraisopropoxygermanium. La source de germanium peut être de préférence un oxyde de germanium amorphe GeO_2 .

La source de l'élément Z peut être tout composé comprenant l'élément Z et pouvant libérer cet élément en solution aqueuse sous forme réactive. Dans le cas préféré où Z est l'aluminium, la source d'alumine est de préférence de l'aluminate de sodium, ou un sel d'aluminium, par exemple du chlorure, du nitrate, de l'hydroxyde ou du sulfate, un alkoxyde d'aluminium ou de l'alumine proprement dite, de préférence sous forme hydratée ou hydratable, comme par exemple de l'alumine colloïdale, de la pseudoboehmite, de l'alumine gamma ou du trihydrate alpha ou bêta. On peut également utiliser des mélanges des sources citées ci-dessus.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on fait réagir un mélange aqueux comportant de la silice, éventuellement de l'alumine, un oxyde de germanium et du dihydroxyde de décaméthonium.

Le procédé selon l'invention consiste à préparer un mélange réactionnel aqueux appelé gel et renfermant au moins une source d'au moins un oxyde de germanium, au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement au moins une source d'au moins un oxyde Z_2O_3 et au moins une espèce organique R. Les quantités desdits réactifs sont ajustées de manière à conférer à ce gel une composition permettant sa cristallisation en solide cristallisé IM-17 de formule générale $m\text{XO}_2 : n\text{GeO}_2 : p\text{Z}_2\text{O}_3 : q\text{R} : w\text{H}_2\text{O}$, où m, n, p, q et w répondent aux critères définis plus haut. Puis le gel est soumis à un traitement hydrothermal jusqu'à ce que le solide cristallisé IM-17 se forme. Le gel est avantageusement mis sous conditions

hydrothermales sous une pression de réaction autogène, éventuellement en ajoutant du gaz, par exemple de l'azote, à une température comprise entre 120°C et 200°C, de préférence entre 140°C et 180°C, et de manière encore plus préférentielle à une température comprise entre 150°C et 175°C jusqu'à la formation des cristaux de solide IM-17 selon l'invention. La durée
5 nécessaire pour obtenir la cristallisation varie généralement entre 1 heure et plusieurs mois, de préférence entre 10 heures et 20 jours, en fonction de la composition des réactifs dans le gel, de l'agitation et de la température de réaction. La mise en réaction s'effectue sous agitation ou en absence d'agitation.

Il peut être avantageux d'ajouter des germes au mélange réactionnel afin de réduire le
10 temps nécessaire à la formation des cristaux et/ou la durée totale de cristallisation. Il peut également être avantageux d'utiliser des germes afin de favoriser la formation du solide cristallisé IM-17 au détriment d'impuretés. De tels germes comprennent des solides cristallisés, notamment des cristaux de solide IM-17. Les germes cristallins sont généralement ajoutés dans une proportion comprise entre 0,01 et 10 % de la masse des oxydes (XO_2+GeO_2),
15 XO_2 étant de préférence de la silice, utilisée dans le mélange réactionnel.

A la fin de la réaction, la phase solide est filtrée et lavée ; elle est ensuite prête pour des étapes ultérieures telles que le séchage, la déshydratation et la calcination et/ou l'échange d'ions. Pour ces étapes, toutes les méthodes conventionnelles connues de l'Homme du métier peuvent être employées.

L'étape de calcination s'effectue avantageusement par une ou plusieurs étapes de chauffage à
20 des températures allant de 100 à 1000°C pour des durées allant de quelques heures à plusieurs jours. De manière préférée, pour obtenir la forme calcinée du solide cristallisé IM-17 selon l'invention, le solide sous sa forme brute de synthèse subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'un gaz neutre, par exemple sous balayage d'azote, à une température
25 préférentiellement comprise entre 100 et 250°C pendant une durée avantageusement comprise entre 2 et 8 heures puis une calcination sous atmosphère d'un gaz neutre, par exemple sous atmosphère d'azote, à une température préférentiellement comprise entre 400 et 700°C pendant une durée avantageusement comprise entre 6 et 10 heures. A la suite de ces premiers traitements, le solide cristallisé IM-17 obtenu est calciné à une température préférentiellement
30 comprise entre 400 et 700°C pendant une durée avantageusement comprise entre 6 et 10

heures sous flux d'air puis encore pendant une durée préférentiellement comprise entre 6 et 10 heures sous flux d'oxygène.

La présente invention concerne également l'utilisation dudit solide cristallisé IM-17 en tant qu'adsorbant. De préférence, ledit solide cristallisé IM-17 est débarrassé de l'espèce organique, de préférence du cation décaméthonium, lorsqu'il est utilisé comme adsorbant. Lorsqu'il est utilisé comme adsorbant, le solide cristallisé IM-17 selon l'invention est généralement dispersé dans une phase matricielle inorganique qui contient des canaux et des cavités qui permettent l'accès du fluide à séparer au solide cristallisé. Ces matrices sont préférentiellement des oxydes minéraux, par exemple des silices, des alumines, des silices-alumines ou des argiles. La matrice représente de manière générale entre 2 et 25% en masse de l'adsorbant ainsi formé.

L'invention est illustrée au moyen des exemples suivants.

Exemple 1 : préparation d'un solide cristallisé IM-17 selon l'invention.

On prépare une solution de dihydroxyde de décaméthonium comme suit : 10,45 g de dibromure de décaméthonium sous forme solide (Fluka), soit 24,98 mmol, sont introduits dans un flacon en polypropylène de 1000 mL (Nalgen). Environ 100 mL d'eau distillée sont ajoutés afin de dissoudre sous agitation le dibromure de décaméthonium. 50 g de résine Dowex SBR LC NG, OH Form (Supelco), puis 250 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 16 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est séparée de la résine par filtration. Après cette filtration, le volume de la solution est proche de 450 ml. Le rendement de l'échange anionique est alors vérifié en comparant les résultats d'un dosage acido-basique classique à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique avec ceux d'un dosage par RMN ^1H en présence de dioxane comme référence interne. La concentration de la solution en cation décaméthonium n'étant alors que de $0,052 \text{ mol.L}^{-1}$, la solution est alors concentrée à l'aide d'un lyophilisateur de paillasse (Cryo Rivoire) jusqu'à ce que le volume de la solution soit d'environ 40 mL. La concentration de la solution est ensuite à nouveau dosée à l'aide des techniques décrites précédemment. L'utilisation de la RMN

permet en outre de vérifier que le cation décaméthonium n'est pas dégradé. La concentration finale en dihydroxyde de décaméthonium de la solution est $0,67 \text{ mol.L}^{-1}$.

12,427 mL d'une solution aqueuse à $0,67 \text{ mol/L}$ de dihydroxyde de décaméthonium (2,436 g de $\text{R}-(\text{OH})_2$) sont versés dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 1,395 g d'oxyde de germanium (Aldrich) sont ensuite ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. 1,201 g d'Aérosil 200 (silice amorphe, Degussa) sont alors introduits. Le mélange est ensuite agité pendant 14 heures à température ambiante, afin d'évaporer l'excès d'eau. Après pesée et ajustement de la teneur en eau requise, la composition molaire du mélange obtenu est : $0,6 \text{ SiO}_2 : 0,4 \text{ GeO}_2 : 0,25 \text{ décaméthonium} : 10 \text{ H}_2\text{O}$.

La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse ($\text{pH} \sim 14$) est alors introduite dans un autoclave, qui est placé dans une étuve à $170 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 14 jours en absence d'agitation.

Après filtration, le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Il est ensuite séché à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 1,96 g.

Le produit solide séché subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'azote à la température de 200°C pendant 4 heures puis une calcination toujours sous atmosphère d'azote à 550°C pendant 8 heures. A la suite de ces premiers traitements, le solide obtenu est calciné à 550°C pendant 8 heures sous flux d'air puis encore 8 heures sous flux d'oxygène.

Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide cristallisé IM-17 : le diffractogramme effectué sur le solide IM-17 calciné est donné sur la figure 1.

Exemple 2 : préparation d'un solide cristallisé IM-17 selon l'invention

10,356 mL d'une solution aqueuse à $0,67 \text{ mol/L}$ de dihydroxyde de décaméthonium (2,030 g de $\text{R}-(\text{OH})_2$) telle que préparée dans l'exemple 1 sont versés dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 1,162 g d'oxyde de germanium (Aldrich) sont ensuite ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 15 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. 3,714 ml (3,469 g) de TEOS (tétraéthoxysilane, Fluka) sont alors introduits. Le mélange est ensuite

agité pendant 48 heures à temperature ambiante, afin d'évaporer l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS et d'éliminer l'excès d'eau. Après pesée et ajustement de la teneur en eau requise, la composition molaire du mélange obtenu est : 0,6 SiO₂ : 0,4 GeO₂ : 0,25 décaméthonium : 20 H₂O.

- 5 La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse (pH ~ 14) est alors introduite dans un autoclave, qui est placé dans une étuve à 170  C pour une durée de 14 jours en absence d'agitation.

Après filtration, le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Il est ensuite séché à 70  C pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 0,44 g.

- 10 Le produit solide séché subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'azote à la temperature de 200 C pendant 4 heures puis une calcination toujours sous atmosphère d'azote à 550 C pendant 8 heures. A la suite de ces premiers traitements, le solide obtenu est calciné à 550 C pendant 8 heures sous flux d'air puis encore 8 heures sous flux d'oxygène.

- 15 Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide cristallisé IM-17 : le diffractogramme effectué sur le solide IM-17 calciné est donné sur la figure 1.

Exemple 3 : préparation d'un solide cristallisé IM-17 selon l'invention

- 20 On utilise dans cet exemple une solution aqueuse à 0,63 mol/L de dihydroxyde de décaméthonium (2,436 g de R-(OH)₂) en tant qu'espèce structurante. Pour la préparation de cette solution, on reproduit à l'identique le protocole de l'échange décrit dans l'exemple 1 pour la préparation de la solution aqueuse à 0,67 mol/L de dihydroxyde de décaméthonium à l'exception de la masse initiale de dibromure de décaméthonium engagée, laquelle est égale à
- 25 10,27 g soit 24,55 mmol.

- 13,216 mL d'une solution aqueuse à 0,63 mol/L de dihydroxyde de décaméthonium (2,436 g de R-(OH)₂) sont versés dans un récipient en Téflon de 20 mL de volume intérieur. 0,105 g d'hydroxyde d'aluminium (63 à 67 % en masse d'Al₂O₃, Fluka) et 1,395 g d'oxyde de germanium (Aldrich) sont ensuite ajoutés à cette solution. Le mélange est agité pendant 1
- 30 heure à l'aide d'un agitateur magnétique. Environ 0,053 g du produit de la synthèse décrite dans l'exemple 1 préalablement broyé (soit 2 % de la masse des oxydes SiO₂, GeO₂ et Al₂O₃)

sont alors introduits en tant que germes, puis le mélange est agité pendant 15 minutes. 1,201 g d'Aérosil 200 (silice amorphe, Degussa) sont alors introduits. Le mélange est ensuite agité pendant 14 heures à température ambiante, afin d'évaporer l'excès d'eau. Après pesée et ajustement de la teneur en eau requise, la composition molaire du mélange obtenu est : 0,6
5 SiO_2 : 0,4 GeO_2 : 0,02 Al_2O_3 : 0,25 décaméthonium : 10 H_2O (+ 2% en masse par rapport aux oxydes de germes).

La chemise en Téflon contenant le mélange de synthèse (pH ~ 14) est alors introduite dans un autoclave, qui est placé dans une étuve à 170 °C pour une durée de 14 jours en absence d'agitation.

10 Après filtration, le produit obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Il est ensuite séché à 70 °C pendant 24 heures. La masse de produit sec obtenue est d'environ 1,41 g.

Le produit solide séché subit tout d'abord un chauffage sous balayage d'azote à la température de 200°C pendant 4 heures puis une calcination toujours sous atmosphère d'azote à 550°C pendant 8 heures. A la suite de ces premiers traitements, le solide obtenu est calciné à 550°C

15 pendant 8 heures sous flux d'air puis encore 8 heures sous flux d'oxygène.

Le solide obtenu a été analysé par diffraction des rayons X et identifié comme étant constitué de solide IM-17 : le diffractogramme effectué sur le solide IM-17 calciné est donné sur la figure 1.

20 **Exemple 4** : préparation d'un adsorbant contenant le solide cristallisé IM-17.

Le solide utilisé est le solide calciné de l'exemple 2.

Il est mis sous forme d'extrudés par malaxage avec de la boehmite (Pural SB3, Sasol) dans un malaxeur à bras en Z et extrusion de la pâte obtenue avec une extrudeuse piston. Les extrudés
25 sont alors séchés à 120°C pendant 12 h sous air et calcinés à 550°C pendant 2 heures sous flux d'air dans un four à moufle.

L'adsorbant ainsi préparé est composé de 80% poids du solide zéolithique IM-17 et de 20% poids d'alumine.

REVENDEICATIONS

1. Solide cristallisé IM-17 présentant sous sa forme calcinée un diagramme de diffraction des rayons X incluant au moins les raies inscrites dans le tableau ci-dessous :

5

2 <th>êta (°)</th> <th>dhkl (Å)</th> <th>I/I0</th> <th>2<th>êta (°)</th> <th>dhkl (Å)</th> <th>I/I0</th> </th>	êta (°)	dhkl (Å)	I/I0	2 <th>êta (°)</th> <th>dhkl (Å)</th> <th>I/I0</th>	êta (°)	dhkl (Å)	I/I0
4,65	18,98	ff	19,61	4,52	ff		
7,04	12,55	f	20,15	4,40	ff		
7,94	11,12	FF	20,89	4,25	f		
8,39	10,53	ff	21,07	4,21	ff		
9,13	9,68	ff	21,15	4,20	ff		
10,64	8,31	mf	21,34	4,16	ff		
11,58	7,64	ff	22,53	3,94	f		
12,11	7,31	ff	23,87	3,73	ff		
13,65	6,48	ff	24,07	3,69	ff		
13,80	6,41	ff	24,19	3,68	ff		
14,04	6,30	ff	25,18	3,53	ff		
16,01	5,53	ff	25,39	3,51	ff		
16,15	5,48	ff	27,43	3,25	ff		
16,42	5,39	ff	27,74	3,21	ff		
16,63	5,33	ff	27,94	3,19	ff		
17,48	5,07	ff	28,21	3,16	ff		
18,06	4,91	ff	28,79	3,10	ff		
18,21	4,87	ff	28,98	3,08	ff		
18,42	4,81	ff	29,93	2,98	ff		

où FF = très fort ; m = moyen ; f = faible ; F = fort ; mf = moyen faible ; ff = très faible et présentant une composition chimique exprimée par la formule générale suivante : $mXO_2 : nGeO_2 : pZ_2O_3 : qR : wH_2O$ dans laquelle R représente une ou plusieurs espèce(s) organique(s), X représente un ou plusieurs élément(s) tétravalent(s) différent(s) du germanium et Z représente au moins un élément trivalent, m, n, p, q et w représentant respectivement le nombre de moles de XO_2 , GeO_2 , Z_2O_3 , R et H_2O et m est compris entre 0,75 et 0,95, n est compris entre 0,05 et 0,25, p est compris entre 0 et 0,1, q est compris entre 0 et 0,1 et w est compris entre 0 et 0,2.

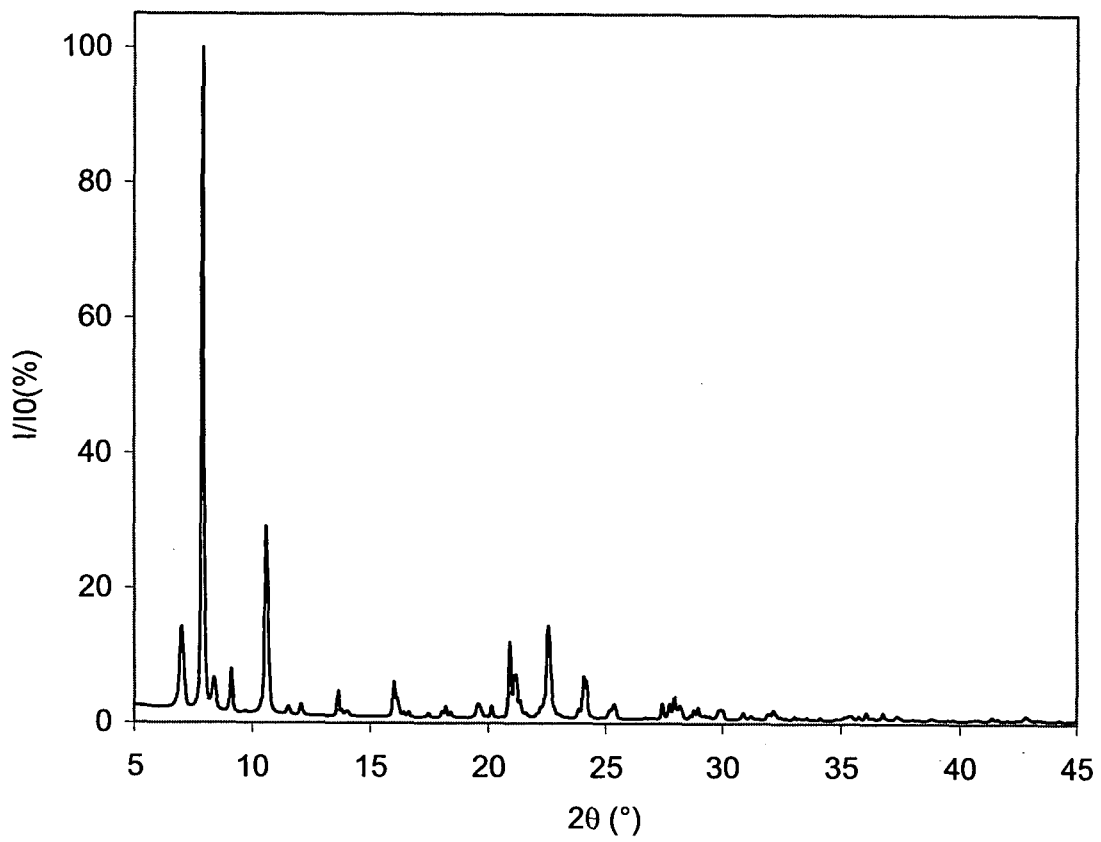
15 2. Solide cristallisé IM-17 selon la revendication 1 dans lequel X est le silicium.

3. Solide cristallisé IM-17 selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel Z est l'aluminium.

4. Solide cristallisé IM-17 selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel le rapport molaire $\{(n+m)/p\}$ est supérieur ou égal à 10, p est compris entre 0,005 et 0,01, q est compris entre 0 et 0,1 et w est compris entre 0 et 0,2.
- 5 5. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-17 selon l'une des revendications 1 à 4 consistant à procéder au mélange, en milieu aqueux, d'au moins une source d'au moins un oxyde de germanium, d'au moins une source d'au moins un oxyde XO_2 , éventuellement d'au moins une source d'au moins un oxyde Z_2O_3 et d'au moins une espèce organique R constituée par le cation décane-1,10-bis(triméthyl)ammonium puis à procéder au traitement hydrothermal
- 10 dudit mélange jusqu'à ce que ledit solide cristallisé IM-17 se forme.
6. Procédé de préparation d'un solide cristallisé IM-17 selon la revendication 5 tel que la composition molaire du mélange réactionnel est telle que :
- $(XO_2+GeO_2)/Z_2O_3$: au moins 10,
 $H_2O/(XO_2+GeO_2)$: 5 à 50,
- 15 $R/(XO_2+GeO_2)$: 0,1 à 1,
 XO_2/GeO_2 : 0,25 à 4.
7. Procédé de préparation selon la revendication 5 ou la revendication 6 tel que des germes sont additionnés au mélange réactionnel.
8. Utilisation du solide cristallisé IM-17 selon l'une des revendications 1 à 4 ou préparé
- 20 selon l'une des revendications 5 à 7 comme adsorbant.

1/1

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/001459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B37/00 B01J20/10 B01J20/06
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) C01B
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 510 501 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 2 March 2005 (2005-03-02) claims 7-11 examples 1,2 -----	1,5,6,8, 9
A	EP 1 518 827 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 March 2005 (2005-03-30) claims 5,8 examples 1,2 -----	1,5,6,8
A	US 5 192 521 A (MOINI AHMAD [US] ET AL) 9 March 1993 (1993-03-09) ----- -/--	

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *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 </td> </tr> </table>		*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
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 <p style="text-align: center; font-weight: bold;">17 juin 2009</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">25/06/2009</p>		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Rigondaud, Bernard</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/001459

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>MOINI A ET AL: "Role of diquatery cations as directing agents in zeolite synthesis" ZEOLITES; ZEOLITES SEPT-OCT 1994 BUTTERWORTH-HEINEMANN LTD, OXFORD, ENGL, vol. 14, no. 7, September 1994 (1994-09), pages 504-511, XP002485727</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/001459

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1510501	A	02-03-2005	FR 2858334 A1 04-02-2005
			JP 2005047800 A 24-02-2005
			US 2005058596 A1 17-03-2005
EP 1518827	A	30-03-2005	DE 602004009011 T2 27-12-2007
			DK 1518827 T3 03-12-2007
			FR 2860224 A1 01-04-2005
			JP 2005104822 A 21-04-2005
			US 2005067604 A1 31-03-2005
US 5192521	A	09-03-1993	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001459

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C01B37/00 B01J20/10 B01J20/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 510 501 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 2 mars 2005 (2005-03-02) revendications 7-11 exemples 1,2	1,5,6,8, 9
A	EP 1 518 827 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 30 mars 2005 (2005-03-30) revendications 5,8 exemples 1,2	1,5,6,8
A	US 5 192 521 A (MOINI AHMAD [US] ET AL) 9 mars 1993 (1993-03-09)	
	-/--	

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

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 juin 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/06/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, Bernard

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/001459

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	<p>MOINI A ET AL: "Role of diquaternary cations as directing agents in zeolite synthesis" ZEOLITES; ZEOLITES SEPT-OCT 1994 BUTTERWORTH-HEINEMANN LTD, OXFORD, ENGL, vol. 14, no. 7, septembre 1994 (1994-09), pages 504-511, XP002485727 -----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/001459

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1510501	A	02-03-2005	FR 2858334 A1	04-02-2005
			JP 2005047800 A	24-02-2005
			US 2005058596 A1	17-03-2005

EP 1518827	A	30-03-2005	DE 602004009011 T2	27-12-2007
			DK 1518827 T3	03-12-2007
			FR 2860224 A1	01-04-2005
			JP 2005104822 A	21-04-2005
			US 2005067604 A1	31-03-2005

US 5192521	A	09-03-1993	AUCUN	
