



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C01B 33/34, B01J 29/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 91/01940 (43) Date de publication internationale: 21 février 1991 (21.02.91)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR90/00583</p> <p>(22) Date de dépôt international: 1er août 1990 (01.08.90)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 89/10425 2 août 1989 (02.08.89) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SOCIÉTÉ NATIONALE ELF AQUITAINE [FR/FR]; Tour Elf - 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): DELPRATO, François [FR/FR]; 21, rue du Haut-Point, F-68400 Riedisheim (FR). GUTH, Jean-Louis [FR/FR]; 59, rue Bellevue, F-68200 Brunstatt (FR). ZIVKOV, Catherine [FR/FR]; 55, lotissement du Brunat, F-40180 Narosse (FR).</p>	<p>(74) Mandataire: BOILLOT, Marc; Société Nationale Elf Aquitaine, Dept. Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris-La-Défense 6 Cédex 45 (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen)*, DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
(54) Title: SYNTHESIS OF FAUJASITIC STRUCTURE GALLOSILICATE ZEOLITES		
(54) Titre: SYNTHÈSE DE ZEOLITES GALLOSILICATE A STRUCTURE FAUJASITE		
(57) Abstract		
<p>A gallosilicate gel is prepared enclosing a structuring agent ST and having a suitable composition for crystallising into a zeolite of the faujasite structural family and then said gel is subjected to crystallisation to form a precursor of the zeolite consisting of said zeolite enclosing the structuring agent ST in its cavities and channels and the zeolite is produced by calcining said precursor. The structuring agent ST consists of at least one compound selected from among the carbonated cycles and macrocycles, the cycle of which comprises at least 6 atoms and contains heteroatoms selected from among oxygen, nitrogen and silicon. The zeolites obtained have a higher Si/Ga ratio than 1, which may exceed 3, and have a cubic symmetry. These zeolites may be used directly or after cation exchange as adsorbents or components of catalysts.</p>		
(57) Abrégé		
<p>On prépare un gel gallosilicate renfermant un agent structurant ST et ayant une composition appropriée pour cristalliser en une zéolithe de la famille structurale de la faujasite, puis l'on soumet ledit gel à une cristallisation pour former un précurseur de la zéolithe consistant en ladite zéolithe renfermant l'agent structurant ST dans ses cavités et canaux et l'on produit la zéolithe par calcination dudit précurseur. L'agent structurant ST consiste en au moins un composé choisi parmi les cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins 6 atomes et contient des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le silicium. Les zéolithes obtenues ont un rapport Si/Ga supérieur à 1 et pouvant dépasser 3 et présentent une symétrie cubique. Ces zéolithes sont utilisables, directement ou après échange de cations, comme adsorbants ou comme composants de catalyseurs.</p>		

DESIGNATIONS DE "DE"

Jusqu'à nouvel avis, toute désignation de "DE" dans toute demande internationale dont la date de dépôt international est antérieure au 3 octobre 1990 a effet dans le territoire de la République fédérale d'Allemagne à l'exception du territoire de l'ancienne République démocratique allemande.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Monaco
AU	Australie	FI	Finlande	MG	Madagascar
BB	Barbade	FR	France	ML	Mali
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Fasso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	HU	Hongrie	NO	Norvège
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	LU	Luxembourg	TG	Togo
DK	Danemark			US	Etats-Unis d'Amérique

Synthèse de zéolites gallosilicate à structure faujasite

5

Les zéolithes sont des tectosilicates cristallisés. Les structures sont constituées par des assemblages de tétraèdres TO_4 formant une charpente tridimensionnelle par la mise en commun des atomes d'oxygène. Dans les zéolithes du type gallosilicate T représente le silicium tétravalent ainsi que le gallium trivalent. La charpente tridimensionnelle précitée présente des cavités et canaux qui possèdent des dimensions moléculaires et accueillent les cations compensant le déficit de charge lié à la présence du gallium trivalent dans les tétraèdres TO_4 , lesdits cations étant généralement échangeables.

D'une manière générale, la composition des zéolithes peut être représentée par la formule brute ($M_{2/n}O, Y_2O_3, xZO_2$) à l'état déshydraté et calciné. Dans cette formule Z et Y désignent respectivement les éléments tétravalents et trivalents des tétraèdres TO_4 , M représente un élément électropositif de valence n tel qu'un métal alcalin ou alcalinoterreux et constitue le cation de compensation et x est un nombre pouvant varier de 2 à théoriquement l'infini auquel cas la zéolithe est une silice.

Chaque type de zéolithe possède une structure microporeuse distincte. La variation des dimensions et formes des micropores d'un type à l'autre, entraîne des changements dans les propriétés adsorbantes. Seules les molécules ayant certaines dimensions et formes sont capables d'entrer dans les pores d'une zéolithe particulière. En raison de ces caractéristiques remarquables les zéolithes conviennent tout particulièrement pour la purification ou la séparation de mélanges gazeux ou liquides comme, par exemple, la séparation d'hydrocarbures par adsorption sélective.

La composition chimique, avec en particulier la nature des éléments présents dans les tétraèdres TO_4 et la nature des cations de compensation échangeables, est

également un facteur important intervenant dans la sélectivité de l'adsorption et surtout dans les propriétés catalytiques de ces produits. Ils sont utilisés comme catalyseurs ou supports de catalyseurs dans le craquage, le reformage et la modification d'hydrocarbures ainsi que dans l'élaboration de nombreuses molécules.

De nombreuses zéolithes existent dans la nature, ce sont des aluminosilicates dont les disponibilités et les propriétés ne répondent pas toujours aux exigences des applications industrielles. De ce fait, la recherche de produits ayant des propriétés nouvelles a conduit à la synthèse d'une grande variété de zéolithes parmi lesquelles on peut signaler la zéolithe A (US-A-2882243), la zéolithe X (US-A-2882244), la zéolithe Y (US-A-3130007).

Les zéolithes à charpente gallosilicate sont aussi assez nombreuses et l'on peut signaler notamment la zéolithe de type ZSM-5 au gallium (EP-A-0266825), la zéolithe de type ZSM-11 au gallium (EP-A-0223888) et bien sûr les zéolithes de type faujasite au gallium (US-A-4803060 et US-A-3431219).

Les zéolithes de la famille structurale de la faujasite sont caractérisées par une structure de charpente tridimensionnelle qui peut être décrite à partir de l'assemblage de modules appelés cube-octaèdres. Chacun de ces modules est constitué de 24 tétraèdres contenant les éléments Si et Ga dans notre cas et pontés par l'oxygène selon le principe décrit plus haut. Dans le cube-octaèdre, les tétraèdres sont liés de manière à former huit cycles à six tétraèdres et six cycles à quatre tétraèdres.

Chaque cube-octaèdre est relié en coordinance tétraédrique, à travers quatre cycles à six tétraèdres, à quatre cube-octaèdres voisins.

Il est commode, pour montrer les relations qui unissent les différents membres de la famille structurale, de considérer des plans structuraux dans lesquels les cube-octaèdres sont disposés aux sommets d'un réseau plan d'hexagones. Chaque cube-octaèdre est aussi relié à trois voisins dans le plan structural.

La quatrième direction de liaison est dirigée alternativement de part et d'autre du plan structural et permet de relier les cube-octaèdres entre plans structuraux voisins et parallèles.

5 Tous les solides appartenant à la famille structurale de la faujasite possèdent des canaux interconnectés d'environ 0,8 nm de diamètre. Ainsi la faujasite est une zéolithe à charpente aluminosilicate dont la structure correspond à l'empilement de trois plans structuraux distincts, ABC
10 correspondant à une structure de symétrie cubique.

On peut obtenir, par synthèse à partir d'un gel gallosilicate de sodium des composés de la même structure que la faujasite. On peut se reporter aux citations US-A-3431219 et US-A-4803060, qui décrivent la synthèse de zéolithes de
15 type faujasite à charpente gallosilicate dont le rapport Si/Ga est compris entre 1 et 3.

Des rapports Si/Ga supérieurs ne peuvent pas être obtenus par synthèse.

Le procédé général de synthèse des zéolithes à
20 charpente gallosilicate appartenant à la famille structurale de la faujasite consiste en une cristallisation hydrothermale de gels gallosilicates sodiques de compositions particulières et renfermant un agent structurant consistant en un cation métallique.

25 Plus précisément un tel procédé consiste à réaliser tout d'abord un mélange réactionnel ayant un pH supérieur à 10 et renfermant de l'eau, une source de silicium tétravalent, une source de gallium trivalent, une source d'ions hydroxydes sous la forme d'une base forte, une source
30 de cations métalliques M^{n+} , n étant la valence de M, de manière à obtenir un gel gallosilicate ayant la composition voulue pour permettre sa cristallisation en un composé de la famille structurale de la faujasite, puis à maintenir le gel obtenu, directement ou après murissement préalable, à une
35 température au plus égale à 150°C et sous une pression au moins égale à la pression autogène du mélange constitué par ledit gel pendant une durée suffisante pour effectuer la cristallisation de ce gel.

Comme indiqué plus haut, un tel procédé ne permet pas de synthétiser des zéolithes à charpente gallosilicate ayant la structure de symétrie cubique de la faujasite et un rapport Si/Ga supérieur à 3.

5 On a maintenant trouvé que certaines molécules organiques, appartenant au groupe des cycles et macrocycles carbonés contenant des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le silicium ont la propriété d'orienter la cristallisation des gels gallosilicates vers des zéolithes de
10 la famille structurale de la faujasite caractérisées par des rapports Si/Ga pouvant être supérieurs à 3. On obtient, quelles que soient la taille et la symétrie du cycle ou macrocycle, une zéolithe présentant une structure cubique.

D'autre part, le cycle ou macrocycle apporte un effet
15 stabilisant important, qui permet de diminuer la concentration des ions hydroxydes dans le milieu de synthèse, ce qui a pour effet l'obtention d'un rapport Si/Ga plus élevé et une amélioration substantielle du rendement.

L'invention a donc pour objet un procédé de
20 préparation de zéolithes à charpente gallosilicate appartenant à la famille structurale de la faujasite et présentant un rapport Si/Ga supérieur à 1 et pouvant dépasser 3, ledit procédé étant du type dans lequel on réalise tout d'abord un mélange réactionnel ayant un pH supérieur à 10 et
25 renfermant de l'eau, une source de silicium tétravalent, une source de gallium trivalent, une source d'ions hydroxydes sous la forme d'une base forte et un agent structurant ST de manière à obtenir un gel gallosilicate, ayant la composition voulue pour permettre sa cristallisation en un composé de la
30 famille structurale de la faujasite, puis on maintient le gel obtenu, éventuellement après murissement préalable, à une température au plus égale à 150°C et sous une pression au moins égale à la pression autogène du mélange constitué par ledit gel pendant une durée suffisante pour effectuer la
35 cristallisation de ce gel en un précurseur de la zéolithe consistant en la zéolithe emprisonnant l'agent structurant ST dans ses cavités et l'on soumet ledit précurseur à une calcination pour détruire l'agent structurant et produire la

zéolithe, et il se caractérise en ce que l'agent structurant ST consiste en au moins un composé choisi parmi les cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le silicium.

Avantageusement la quantité d'agent structurant ST présente dans le mélange réactionnel destiné à former le gel est telle que le rapport molaire ST : Ga^{III} aille de 0,1 à 4, ledit rapport allant de préférence de 0,1 à 1 et tout particulièrement de 0,2 à 0,5.

En particulier, les ingrédients constituant le mélange réactionnel donnant naissance au gel gallosilicate sont utilisés de telle sorte que ledit gel ait, en termes de rapports molaires, la composition suivante :

	Intervalles avantageux	Intervalles préférés
Si ^{IV} : Ga ^{III}	2 à 20	4 à 10
OH ⁻ : Ga ^{III}	2 à 12	3 à 10
ST : Ga ^{III}	0,1 à 4	0,1 à 1
H ₂ O : Ga ^{III}	40 à 200	50 à 150

Les agents structurants ST utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être avantageusement choisis parmi les cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des atomes d'oxygène comme hétéroatomes. En particulier l'agent structurant consiste en un ou plusieurs éthers couronnes dont le cycle renferme 12 à 18 atomes, parmi lesquels on peut citer les composés suivants :

- 1,4,7,10-tétraoxacyclododécane
(éthercouronne "12-crown-4")
- 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadécane
(éthercouronne "15-crown-5")
- 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadécane
(éthercouronne "18-crown-6")

L'utilisation d'agents structurants selon l'invention conduit à l'obtention de zéolithes ayant la structure de symétrie cubique de la faujasite.

Parmi les sources de silicium tétravalent Si^{IV} utilisables dans la préparation du mélange réactionnel, destiné à former le gel gallosilicate, on peut citer les silices solides finement divisées sous forme d'hydrogels, d'aérogels ou de suspensions colloïdales, les silicates hydrosolubles tels que les silicates alcalins comme le silicate de sodium, les esters siliciques hydrolysables tels que les orthosilicates de tétraalcoyles de formule $\text{Si}(\text{OR})_4$ dans laquelle R désigne un alcoyle en C_1 à C_4 tel que méthyle et éthyle.

La source de silicium est mise en oeuvre sous la forme d'une solution aqueuse vraie, cas des silicates hydrosolubles, ou bien d'une suspension aqueuse qui peut être colloïdale, cas des silices finement divisées.

Conviennent comme sources de gallium trivalent Ga^{III} , les sels de gallium tels que sulfate, nitrate, chlorure, fluorure, les oxydes et hydroxyoxydes de gallium, les gallates et notamment les gallates alcalins tels que le gallate de sodium ainsi que différents esters.

Il est également possible d'utiliser des sources contenant les éléments silicium et gallium associés telles que, par exemple, des verres ou des co-gels. Les sources des éléments silicium et gallium peuvent être engagées sous la forme de fluides ou de solides pulvérulents, mais également sous la forme d'agglomérats tels que, par exemple, pastilles ou extrudés qui peuvent être transformés en zéolithes sans modification de la forme.

La source d'ions hydroxydes est choisie parmi les bases fortes avantageusement minérales, notamment hydroxydes des métaux alcalins du groupe IA de la Classification Périodique des Eléments et hydroxydes des métaux alcalino-terreux Ca, Sr et Ba, la préférence allant à la soude.

Le mélange réactionnel destiné à former le gel gallosilicate peut encore renfermer des cations $\text{M}^{\text{n}+}$ d'au moins un métal M, de valence n, autre que les métaux dont les hydroxydes sont des bases fortes, par exemple argent, en quantité globale telle que le rapport molaire $\text{M}^{\text{n}+}:\text{Ga}^{\text{III}}$ soit au plus égal à 0,4 et de préférence au plus égal à 0,3.

Lesdits cations M^{n+} sont introduits dans ledit mélange réactionnel sous la forme de sels tels que sulfates, nitrates, chlorures ou acétates ou bien encore sous forme d'oxydes.

5 Le mélange des ingrédients constituant le mélange réactionnel destiné à former le gel de gallosilicate peut être réalisé dans un ordre quelconque.

Avantageusement on effectue ledit mélange en préparant tout d'abord, à température ambiante, une solution
10 aqueuse basique renfermant une base forte, l'agent structurant ST et les cations M^{n+} s'ils sont utilisés, puis en incorporant à cette solution une solution aqueuse de la source de gallium trivalent et une solution aqueuse ou une suspension, colloïdale ou non, de la source de silicium
15 tétravalent. Le pH du mélange réactionnel, dont la valeur est supérieure à 10, est de préférence proche de 13,5. Avant de procéder à la cristallisation du gel, on peut ajouter au milieu réactionnel destiné à former ledit gel, des germes de cristallisation en quantité allant avantageusement de 0,1 % à
20 10 % en poids du milieu réactionnel.

Les germes peuvent être produits soit par broyage d'une zéolithe de type faujasite au gallium, c'est-à-dire de même nature que la phase cristalline à produire. En l'absence
25 d'ajout de germes, il est avantageux de soumettre le gel de gallosilicate, formé à partir du mélange réactionnel, à un murissement, dans une enceinte fermée, à une température inférieure à la température de cristallisation pendant une durée pouvant aller d'environ 6 heures à environ 6 jours. Ledit murissement peut être réalisé en statique ou sous
30 agitation. La cristallisation du gel de gallosilicate, avec ou sans germe, s'effectue en chauffant le mélange réactionnel à une température au plus égale à 150°C et de préférence allant de 90°C à 120°C et sous une pression correspondant au moins à la pression autogène du mélange réactionnel formant
35 le gel. La durée du chauffage nécessaire à la cristallisation dépend de la composition du gel et de la température de cristallisation. Elle se situe généralement entre 2 heures et 20 jours.

Les cristaux obtenus, désignés par précurseurs de la zéolithe et consistant en la zéolithe emprisonnant l'agent structurant et l'eau d'hydratation des cations dans ses pores et cavités, sont séparés du milieu de cristallisation par
5 filtration, puis lavés à l'eau distillée ou désionisée jusqu'à obtenir des eaux de lavage peu basiques, c'est-à-dire dont le pH est inférieur à 9. Les cristaux lavés sont ensuite séchés en étuve à une température comprise entre 50°C et 100°C et de préférence vers 70°C.

10 La zéolithe est obtenue à partir des cristaux du précurseur en soumettant lesdits cristaux à une calcination, à une température supérieure à 300°C et de préférence comprise entre 400°C et 700°C pendant une durée suffisante pour éliminer l'agent structurant et l'eau d'hydratation des
15 cations contenus dans le précurseur.

Comme indiqué précédemment, les zéolithes préparées par le procédé selon l'invention possèdent des rapports Si/Ga supérieurs à 1 et pouvant dépasser 3 et présentent une structure de symétrie cubique du type de celle de la
20 faujasite.

La caractérisation des produits selon l'invention, à savoir les précurseurs issus de la cristallisation et les zéolithes proprement dites résultant de la calcination des précurseurs, peut se faire en utilisant les techniques
25 suivantes :

Microscopie électronique :

Au microscopie électronique, les produits de structure cubique se présentent sous des formes compatibles avec la symétrie cubique (par exemple octaèdres réguliers).

30 Diagramme de diffraction des rayons X :

Ce diagramme de diffraction est obtenu au moyen d'un diffractomètre en utilisant la méthode classique des poudres avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Un étalon interne permet de déterminer précisément
35 les valeurs des angles 2θ associés aux pics de diffraction. Les différentes distances interréticulaires (d_{hkl}) caractéristiques de l'échantillon, sont calculées à partir de la relation de BRAGG.

L'estimation de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ sur d_{hkl} se calcule, en fonction de l'erreur absolue $\Delta(2\theta)$ affectée à la mesure de 2θ , par la relation de BRAGG.

En présence d'un étalon interne, cette erreur est
5 minimisée et prise couramment égale à $\pm 0,05^\circ$. L'intensité relative I/I_0 affectée à chaque d_{hkl} est estimée à partir de la hauteur du pic de diffraction correspondant. On utilise une échelle de symboles pour caractériser cette intensité relative comme suit :

10 FF=très forte, F=forte, mF=moyennement forte, m=moyenne
mf=moyennement faible, f=faible, ff=très faible.

Thermogramme :

Les thermogrammes réalisés sur les échantillons de produits permettent de quantifier le nombre de molécules
15 d'agent structurant et le nombre de molécules d'eau qui sont contenues dans une maille de la structure.

RMN du carbone 13 :

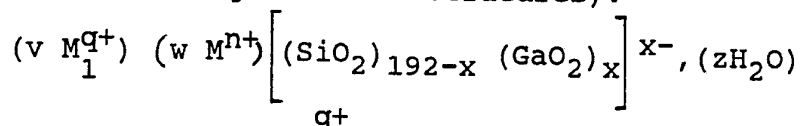
La RMN du carbone 13 en polarisation croisée avec rotation à l'angle magique réalisée sur des échantillons du
20 précurseur permet de confirmer la présence de l'agent structurant dans les cavités du produit.

Détermination du rapport Si:Ga

Elle peut être réalisée en faisant appel à l'une des techniques suivantes :

- 25 - analyse chimique
- RMN du Silicium 29

Les zéolithes selon l'invention de type faujasite ont une structure cubique présentant une valeur du paramètre a de la maille cubique comprise entre 2,4 et 2,55 nm, on peut
30 donner à ces zéolithes cubiques la formule suivante ramenée à une maille (assemblage de 192 tétraèdres).



35 avec dans cette formule M_1 désignant un cation q -valent d'un métal du groupe I A de la Classification Périodique des Eléments ($q=1$) ou d'un métal alcalinoterreux choisi parmi Ca, Sr, et Ba ($q=2$) ou un cation monovalent renfermant de l'azote
40 ($q=1$), notamment ammonium ou ammonium quaternaire, M^{n+}

représentant un cation métallique de valence n autre qu'un cation M_1^{q+} , x , z , w et v étant des nombres tels que

38 < $x \leq 96$, $z \geq 0$ selon l'état d'hydratation de la zéolithe
5 ($z=0$ pour une zéolithe complètement anhydre),

$0 < v \leq \frac{x}{q}$ et $0 \leq w \leq \frac{x}{n}$ avec $qv + wn \geq x$.

Le tableau I ci-après représente le diagramme de
10 diffraction des rayons X caractéristique des zéolithes cubiques du type faujasite après calcination des produits à 500°C pendant 4 heures.

Dans la colonne des d_{hkl} on a donné les valeurs moyennes des distances interréticulaires. Chacune de ces
15 valeurs doit être affectée de l'erreur de mesure $\Delta(d_{hkl})$ comprise entre $\pm 0,1$ et $\pm 0,004$.

Les variations qui peuvent être observées par rapport à ces valeurs moyennes sont essentiellement liées à la nature des cations de compensation et au rapport Si/Ga de la
20 zéolithe. Les mêmes remarques s'appliquent aux intensités relatives I/I_0 .

TABLEAU I

	2 θ (degrés)	d_{hkl}	(10^{-1} nm)	I/I ₀
25	6,17	14,30	$\pm 0,1$	FF
	10,08	8,77		mF
	11,86	7,46		mF
	15,62	5,67	$\pm 0,025$	F
30	18,64	4,756		mF
	20,29	4,373		mF
	22,72	3,912		f
	23,57	3,770		F
	24,96	3,564		ff
35	25,72	3,462		f
	26,94	3,308		F
	27,69	3,219	$\pm 0,004$	f
	29,52	3,024		mf
	30,61	2,919		mF

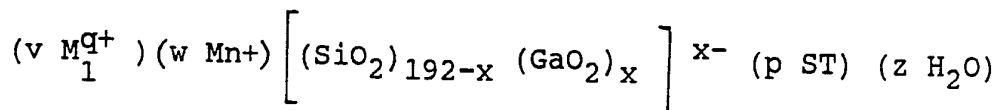
40

Les précurseurs de zéolithes qui sont produits lors de l'étape de cristallisation du procédé selon l'invention et dont la calcination conduit aux zéolithes dont les formules ont été définies plus haut, sont des gallosilicates cristallins présentant un rapport Si:Ga supérieur à 1 et pouvant dépasser 3, qui ont la structure cubique de la faujasite correspondant à un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui donné dans le tableau II et qui possèdent des cavités emprisonnant des molécules de structurant ST qui sont des cycles ou des macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le silicium.

TABLEAU II

	2θ (degrés)	d _{hkl} (10 ⁻¹ nm)	I/I ₀
	6,20	14,24 ± 0,1	FF
	10,09	8,76	mF
20	11,89	7,44	F
	15,64	5,66 ± 0,025	F
	18,69	4,745	m
	20,32	4,366	mF
	22,75	3,904	f
25	23,61	3,764	mF
	24,99	3,560	ff
	25,72	3,461	f
	26,95	3,303	F
	27,72	3,215 ± 0,004	ff
30	29,545	3,021	mf
	30,645	2,915	mf

Les précurseurs présentant la structure de symétrie cubique de la faujasite peuvent être représentés par une formule qui, ramenée à une maille de la structure cubique, s'écrit comme suit



et dans laquelle M_1^{q+} , M^{n+} , x , v , w et z ont les

significations données précédemment, p est un nombre tel que $6 < p < 10$ et ST représente au moins un cycle ou macrocycle carboné dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le silicium.

Les cycles et macrocycles parmi lesquels est choisi l'agent structurant ST sont avantageusement des cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des atomes d'oxygène comme hétéroatomes.

En particulier, ledit agent structurant consiste en un ou plusieurs éthers-couronnes dont le cycle renferme 12 à 18 atomes et contient au moins 4 atomes d'oxygène.

Les zéolithes obtenues par le procédé selon l'invention sont utilisables dans les mêmes types d'application que les zéolithes de structure similaire et de rapport $Si:Ga$ comparable ou inférieur préparées par des méthodes voisines ou différentes.

Ainsi les zéolithes obtenues selon l'invention conviennent comme adsorbant pour effectuer l'adsorption sélective de molécules dont les dimensions sont inférieures à 0,8 nm ou encore, après avoir été soumises à des réactions d'échange avec des cations divers, comme catalyseurs ou composantes de catalyseurs utilisables dans les réactions de conversion catalytique de composés organiques et notamment de composés hydrocarbonés. Par exemple, par traitement d'échange avec des cations ammonium suivi d'une calcination on obtient la forme protonée de la zéolithe. Cette forme ainsi que celles résultant d'un traitement d'échange avec des cations de terres rares comme le lanthane sont appropriées comme catalyseurs acides pour l'hydrocraquage des charges pétrolières. Les zéolithes peuvent être également soumises à des traitements d'échange avec des cations de métaux des groupes II à VIII de la Classification Périodique pour former des produits appropriés comme catalyseurs de conversion des hydrocarbures. Pour leurs applications en tant que catalyseurs, les zéolithes modifiées par échange avec des cations leur conférant des propriétés catalytiques peuvent

être utilisées seules ou sous la forme de produits composites résultant du mélange de ces zéolithes modifiées avec d'autres produits catalytiquement actifs et/ou avec une matrice amorphe telle qu'un gel de silice ou encore un gel mixte de silice et d'un autre oxyde tel que magnésie, alumine, oxyde de titane, oxyde de zirconium, ladite matrice servant à conférer, entre autres, une meilleure stabilité thermique au catalyseur. Les catalyseurs composites associant une ou plusieurs zéolithes catalytiquement actives à une matrice à base de gel de silice ou de gel mixte de silice et d'un autre oxyde sont particulièrement appropriés pour les opérations en lit mobile ou en lit fluidisé car ils peuvent être façonnés aisément, par exemple par séchage par pulvérisation d'une suspension aqueuse des ingrédients les composant, en grains ayant les dimensions requises pour ces opérations.

Les exemples suivants sont donnés à titre non limitatif pour illustrer l'invention.

Dans ces exemples, les quantités et pourcentages sont donnés en poids sauf indication contraire.

20 EXEMPLE 1 :

On préparait tout d'abord un gel gallosilicate en opérant comme suit dans un récipient de capacité appropriée, le contenu dudit récipient étant maintenu sous agitation pendant toute la durée de l'opération. Dans le récipient on introduisait 4,5 parties d'eau, 0,65 partie de soude NaOH et, après dissolution de la soude, 0,7 partie d'éther couronne "18-crown-6". Après dissolution totale de l'éther couronne, on ajoutait alors au contenu du récipient 0,5 partie d'oxyde de gallium et chauffait légèrement le mélange réactionnel pour dissoudre complètement l'oxyde de gallium. Après retour à la température ambiante, on introduisait alors dans le récipient 4 parties d'une suspension colloïdale de silice renfermant 40% de SiO₂ et 60% d'eau.

On obtenait ainsi un gel de gallosilicate dont la composition molaire, rapportée à une mole de Ga₂O₃ était la suivante :

10 SiO₂; 1 Ga₂O₃; 3,0 Na₂O; 1 éther-couronne; 140 H₂O.

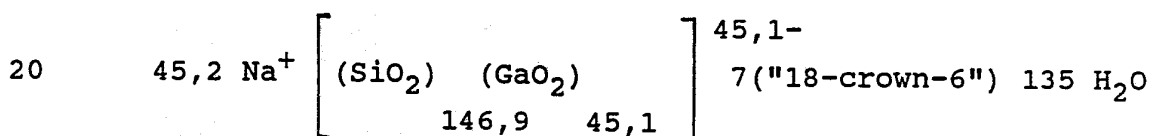
Le gel obtenu était soumis à un murissement à température ambiante pendant 24 heures dans un récipient fermé.

Le gel muri était ensuite placé dans un autoclave et
5 maintenu à 100°C dans ce dernier pendant 144 heures pour former un produit cristallisé. Les cristaux étaient séparés du milieu réactionnel par filtration, puis lavés à l'eau distillée jusqu'à faible basicité (pH inférieur à 9) des eaux de lavage et enfin séchés à environ 60°C dans une étuve.

10 Les cristaux séchés étaient ensuite calcinés à 400°C pendant 4 heures afin d'éliminer les molécules de l'éther couronne utilisé comme agent structurant et d'obtenir la zéolithe.

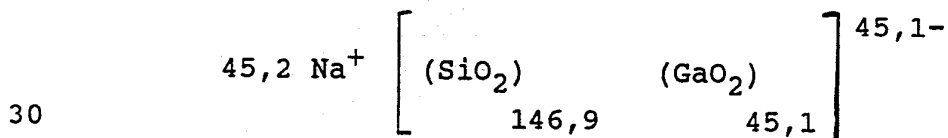
Avant calcination, le produit cristallisé présente un
15 diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui donné dans le tableau II.

La formule trouvée pour ledit produit, ramenée à une maille de la structure, qui est de symétrie cubique, s'écrit



La zéolithe formée par calcination du produit ci-dessus présente un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui du tableau I caractéristique des
25 faujasites cubiques calcinées.

La formule trouvée pour cette zéolithe, ramenée à une maille de la structure cubique, s'écrit à l'état anhydre



On observe un très léger excès de charge positive par rapport à la neutralité.

On retrouve dans la zéolithe environ 65% de la silice engagée dans l'opération.

35 EXEMPLE 2 :

On opérait comme indiqué dans l'exemple 1 avec toutefois les variations suivantes des conditions opératoires:

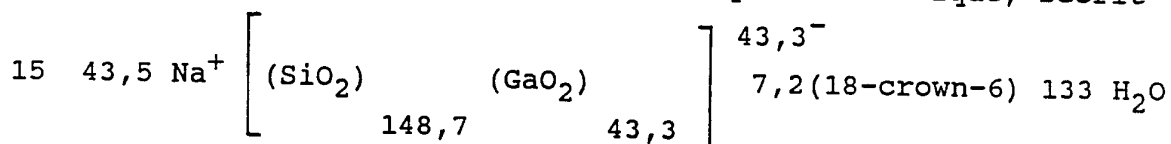
- . préparation du gel : 0,50 partie de soude,
0,45 partie d'oxyde de gallium
- . murissement : 20°C pendant 24 heures
- . cristallisation : 110°C pendant 360 heures
- 5 . calcination : 500°C pendant 6 heures.

Le gel gallosilicate, avant murissement, avait la composition molaire suivante rapportée à 1 mole de Ga₂O₃.

11 SiO₂; 1 Ga₂O₃; 3,0 Na₂O; 1(18-crown-6); 155 H₂O

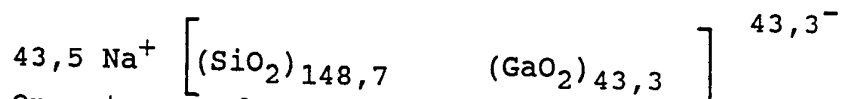
- 10 Avant calcination, le produit cristallisé présente un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui donné dans le tableau II.

La formule trouvée pour ledit produit, ramenée à une maille de la structure, qui est de symétrie cubique, s'écrit



La zéolithe formée par calcination du produit ci-dessus présente un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui du tableau I.

- 20 La formule trouvée pour cette zéolithe, ramenée à une maille de la structure hexagonale, s'écrit à l'état anhydre.



- 25 On retrouve dans la charpente de la zéolithe environ 70% de la silice engagée dans l'opération.

EXEMPLE 3 :

On opérait comme indiqué dans l'exemple 1 avec toutefois les variations suivantes dans les conditions opératoires :

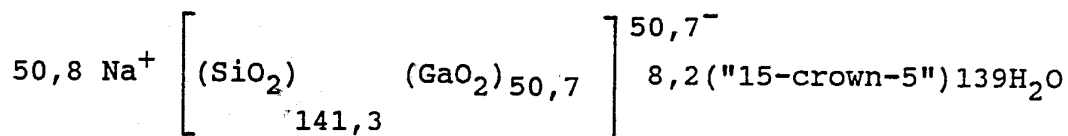
- 30 . préparation du gel : 1 partie d'éther couronne
"15-crown-5" et 0,7 partie de soude NaOH
- . murissement : 20°C pendant 24 heures
- . cristallisation : 115°C pendant 192 heures
- 35 . calcination : 400°C pendant 4 heures

Le gel gallosilicate, avant murissement, avait la composition molaire suivante rapportée à 1 mole de Ga₂O₃ :

10 SiO₂ ; 1 Ga₂O₃ ; 3,3 Na₂O ; 1,7 "15-crown-5" ; 140H₂O

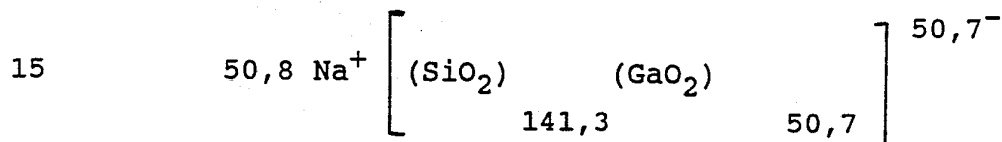
Avant la calcination, le produit cristallisé présente un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui donné dans le tableau II.

La formule trouvée pour ledit produit, ramenée à une maille de la structure, qui est de symétrie cubique, s'écrit



La zéolithe formée par calcination du produit ci-dessus présente un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui du tableau I.

La formule trouvée pour cette zéolithe, ramenée à une maille de la structure cubique, s'écrit à l'état anhydre



On retrouve dans la charpente de la zéolithe environ 65% de la silice engagée dans l'opération.

EXEMPLE 4 :

On opérerait comme indiqué dans l'exemple 1 avec toutefois les variations suivantes dans les conditions opératoires

- . préparation du gel: 0,5 partie d'éther couronne "15-crown-5" et
- 0,5 partie d'éther couronne "18-crown-6"
- 0,65 partie de soude NaOH

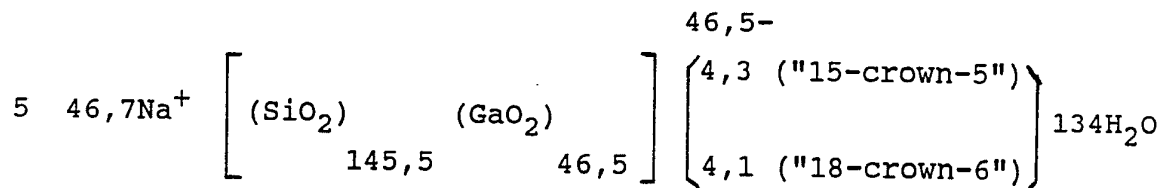
- . murissement : 25°C pendant 24 heures
- . cristallisation : 110°C pendant 168 heures
- . calcination : 450°C pendant 4 heures.

Le gel gallosilicate, avant murissement, avait la composition molaire suivante rapportée à 1 mole de Ga_2O_3

10 SiO_2 ; 1 Ga_2O_3 ; 3,0 Na_2O ; 0,7 ("18-crown-6"); 0,85 ("15-crown-5"); 140 H_2O

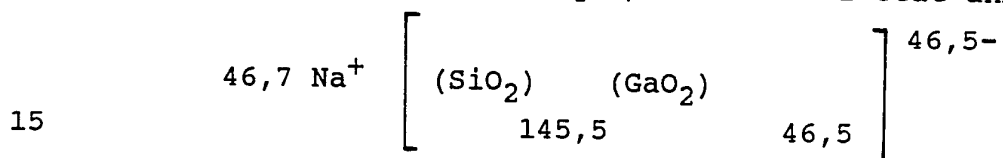
Avant calcination, le produit cristallisé présente un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui donné dans le tableau II. La formule trouvée pour ledit

produit, ramenée à une maille de la structure, qui est de symétrique cubique, s'écrit



La zéolithe formée par calcination du produit ci-dessus présente un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui du tableau I caractéristique des faujasites cubiques calcinées.

La formule trouvée pour cette zéolithe, ramenée à une maille de la structure cubique, s'écrit à l'état anhydre.



REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de zéolithes à charpente gallosilicate appartenant à la famille structurale de la faujasite et présentant un rapport Si:Ga supérieur à 1 et pouvant dépasser 3, ledit procédé étant du type dans lequel on réalise tout d'abord un mélange réactionnel ayant un pH supérieur à 10 et renfermant de l'eau, une source de silicium tétravalent, une source de gallium trivalent, une source d'ions hydroxydes sous forme d'une base forte et un agent structurant ST de manière à produire un gel gallosilicate ayant la composition voulue pour permettre sa cristallisation en un composé de la famille structurale de la faujasite, puis on maintient le gel obtenu à une température au plus égale à 150°C et sous une pression au moins égale à la pression autogène du mélange constitué par ledit gel pendant une durée suffisante pour effectuer la cristallisation de ce gel en un précurseur de la zéolithe consistant en la zéolithe emprisonnant l'agent structurant ST dans ses cavités et l'on soumet ledit précurseur à une calcination pour détruire ledit agent structurant et produire la zéolithe, et se caractérisant en ce que l'agent structurant ST consiste en au moins un composé appartenant au groupe formé par les cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le silicium.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'agent structurant ST dans le mélange réactionnel destiné à former le gel est telle que le rapport molaire $ST:Ga^{III}$ soit situé de 0,1 à 4, ledit rapport molaire allant de préférence de 0,1 à 1.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les ingrédients constituant le mélange réactionnel donnant naissance au gel gallosilicate sont utilisés en quantités telles que ledit gel ait, en termes de rapports molaires, une composition telle que $Si^{IV} : Ga^{III} = 2$ à 20, $OH^- : Ga^{III} = 2$ à 12, $ST : Ga^{III} = 0,1$ à 4 et $H_2O : Ga^{III} = 40$ à 200.

- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite composition est telle que $\text{Si}^{\text{IV}} : \text{Ga}^{\text{III}} = 4 \text{ à } 10$, $\text{OH}^- : \text{Ga}^{\text{III}} = 3 \text{ à } 10$, $\text{ST} : \text{Ga}^{\text{III}} = 0,1 \text{ à } 1$ et $\text{H}_2\text{O} : \text{Ga}^{\text{III}} = 50 \text{ et } 150$.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent structurant ST est choisi parmi les cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des atomes d'oxygène comme hétéroatomes, ledit agent structurant consistant en particulier en au moins un composé choisi parmi les éthers couronnes dont le cycle renferme 12 à 18 atomes et contient au moins 4 atomes d'oxygène.
- 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la source de silicium tétravalent est choisie dans le groupe constitué par les silices finement divisées sous la forme d'hydrogels, d'aérogels ou de suspensions colloïdales, les silicates hydrosolubles tels que les silicates alcalins comme le silicate de sodium, et les esters siliciques hydrolysables tels que les orthosilicates de tétraalcoyles de formule $\text{Si}(\text{OR})_4$ dans laquelle R désigne un radical alcoyle en C_1 à C_4 .
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la source de gallium trivalent est choisie dans le groupe constitué par les sels de gallium, les oxydes et hydroxyoxydes de gallium, les gallates et notamment les gallates alcalins tel que le gallate de sodium, les esters de gallium, les verres et co-gels de silicium et gallium.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la source d'ions hydroxydes est choisie dans le groupe formé par les hydroxydes des métaux alcalins du groupe IA de la Classification Périodique des Éléments et les hydroxydes des métaux alcalino-terreux Ca, Sr et Ba.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le mélange réactionnel renferme des cations $\text{M}^{\text{n}+}$ d'au moins un métal M, de valence n, autre que les métaux dont les hydroxydes sont des bases fortes, en quantité globale telle que le rapport molaire $\text{M}^{\text{n}+} : \text{Ga}^{\text{III}}$

dans ledit mélange soit au plus égal à 0,4 et de préférence au plus égal à 0,3.

- 5 10- Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'avant de procéder à la cristallisation du gel, on ajoute au milieu réactionnel destiné à former ledit gel des germes de cristallisation en quantité allant de 0,1% à 10% en poids dudit milieu réactionnel, lesdits germes de cristallisation étant notamment produits par broyage d'une zéolithe au gallium de même nature que la phase cristalline à produire.
- 10 11- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'avant de procéder à la cristallisation du gel, on soumet ledit gel à un murissement, dans une enceinte fermée, à une température inférieure à la température de cristallisation pendant une durée allant d'environ 6 heures à environ 6 jours.
- 15 12- Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la cristallisation du gel gallosilicate, avec ou sans germe, est réalisée en maintenant ledit gel à une température allant de 90°C à 120°C pendant une durée comprise entre 2 heures et 20 jours.
- 20 13- Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la calcination du précurseur de la zéolithe est réalisée à une température supérieure à 300°C et de préférence comprise entre 400°C et 700°C.
- 25 14- Précurseurs de zéolithes à charpente de gallosilicate appartenant à la famille structurale de la faujasite consistant en gallosilicates ayant un rapport Si:Ga supérieur à 1 et pouvant dépasser 3 et qui, d'une part, présentent une structure de symétrie cubique comparable à celle de la faujasite et d'autre part, possèdent des cavités ou des canaux emprisonnant des molécules ST d'au moins un agent structurant, caractérisés en ce que les molécules ST appartiennent au groupe formé par les cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote et le silicium.
- 30 35

- 15- Précurseurs selon la revendication 14, caractérisés en ce que les molécules d'agent structurant ST sont choisies dans le groupe formé par les cycles et macrocycles carbonés dont le cycle renferme au moins six atomes et contient des atomes d'oxygène comme hétéroatomes et en particulier dans le groupe formé par les éthers couronnes dont le cycle renferme 12 à 18 atomes et contient au moins 4 atomes d'oxygène.
- 16- Précurseurs selon la revendication 14 ou 15, présentant une structure de symétrie cubique comparable à celle de la faujasite, caractérisés en ce qu'ils présentent un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui défini dans le tableau II de la description et sont représentés par une formule qui, ramenée à une maille de la structure cubique, s'écrit
- $$\left(v \underset{1}{M}^{q+} \right) \left(w \underset{1}{M}^{n+} \right) \left[\begin{array}{cc} (\text{SiO}_2) & (\text{GaO}_2) \\ 192-x & x \end{array} \right]^{x-} (\text{pST}) \quad (z\text{H}_2\text{O})$$
- et dans laquelle $\underset{1}{M}^{q+}$ désigne un cation q-valent d'un métal du groupe IA de la Classification Périodique des Éléments (q=1) ou d'un métal alcalinoterreux choisi parmi Ca, Sr et Ba (q=2) ou un cation monovalent renfermant de l'azote (q=1), notamment ammonium ou ammonium quaternaire, $\underset{1}{M}^{n+}$ représente un cation d'au moins un métal M de valence n autre qu'un cation $\underset{1}{M}^{q+}$,
- x, z, v et w sont des nombres tels que $38 < x \leq 96$, $z \geq 0$ et dépendant de l'état d'hydratation du précurseur,
- $$0 \leq v < \frac{x}{q} \text{ et } 0 \leq w \leq \frac{x}{n} \text{ avec } qv + wn \geq x,$$
- p est un nombre tel que $6 < p < 10$ et ST représente l'agent structurant.
- 17- Application des précurseurs selon l'une des revendications 14 à 16 à la production, par calcination desdits précurseurs, de zéolithes à charpente gallosilicate appartenant à la famille structurale de la faujasite et présentant un rapport Si:Ga supérieur à 1 et pouvant dépasser 3, lesdites zéolithes ayant une structure de symétrie cubique comparable à celle de la

faujasite et étant notamment utilisables, directement ou après échange de cations, comme adsorbants ou comme composants de catalyseurs.

5 18- Application selon la revendication 17 à la production de zéolithes à charpente gallosilicate ayant la structure de symétrie cubique de la faujasite par calcination des précurseurs selon la revendication 16, les zéolithes obtenues ayant une valeur du paramètre a de la maille cubique comprise entre 2,4 et 2,55 nm, présentant un diagramme de diffraction des rayons X comparable à celui dans le tableau I de la description et répondant à une formule qui, ramenée à une maille de la structure cubique, s'écrit

15
$$(v M_1^{q+}) (w M_1^{n+}) \left[(SiO_2)_{192-x} (GaO_2)_x \right]^{x-} (z H_2O)$$
 et dans laquelle M_1^{q+} , M_1^{n+} , x, z, v et w ont les significations données à la revendication 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 90/00583

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C 01 B 33/34, B 01 J 29/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System ¹	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 01 B 33/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A A A	US, A, 3431219 (R.J. ARGAUER) 4 March 1969 (cited in the application) -- FR, A, 1563559 (W.R. GRACE & CO.) 11 April 1969 -- US, A, 4803060 (M.L. OCCELLI) 7 February 1988 (cited in the application) -----	
<p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 9 November 1990 (09.11.90)	Date of Mailing of this International Search Report 23 November 1990 (23.11.90)	
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9000583

SA 39507

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 20/11/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3431219	04-03-69	None	
FR-A- 1563559	11-04-69	None	
US-A- 4803060	07-02-89	None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N°

PCT/FR 90/00583

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁵ : C 01 B 33/34, B 01 J 29/04		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁵	C 01 B 33/00	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie [*]	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
A	US, A, 3431219 (R.J. ARGAUER) 4 mars 1969 cité dans la demande ---	
A	FR, A, 1563559 (W.R. GRACE & CO.) 11 avril 1969 ---	
A	US, A, 4803060 (M.L. OCCELLI) 7 février 1988 cité dans la demande -----	
<p>[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹</p> <p>« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« 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)</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>« T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à 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</p> <p>« X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>« 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.</p> <p>« & » document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	9 novembre 1990	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
Administration chargée de la recherche internationale	OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé
		Mme N. KUIPER

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9000583
SA 39507

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20/11/90
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 3431219	04-03-69	Aucun	
FR-A- 1563559	11-04-69	Aucun	
US-A- 4803060	07-02-89	Aucun	

EPO FORM P0472