

(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
31 août 2006 (31.08.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/090069 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01F 7/00 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)
C01B 13/36 (2006.01)

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SERON, Alain [FR/FR]; 20, chemin de ronde, F-45510 Vienne en Val (FR). DELORME, Fabian [FR/FR]; 66, rue Sainte Catherine, F-45000 Orléans (FR). GALLE-CAVALLONI, Pierre [FR/FR]; 970, rue Rodolphe Richard, F-45160 Olivet (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/000417

(22) Date de dépôt international :
23 février 2006 (23.02.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataire : LAMOUREUX, Bernard; Cabinet Guiu & Bruder, 68, rue d'Hauteville, F-75010 Paris (FR).

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
05 01948 25 février 2005 (25.02.2005) FR

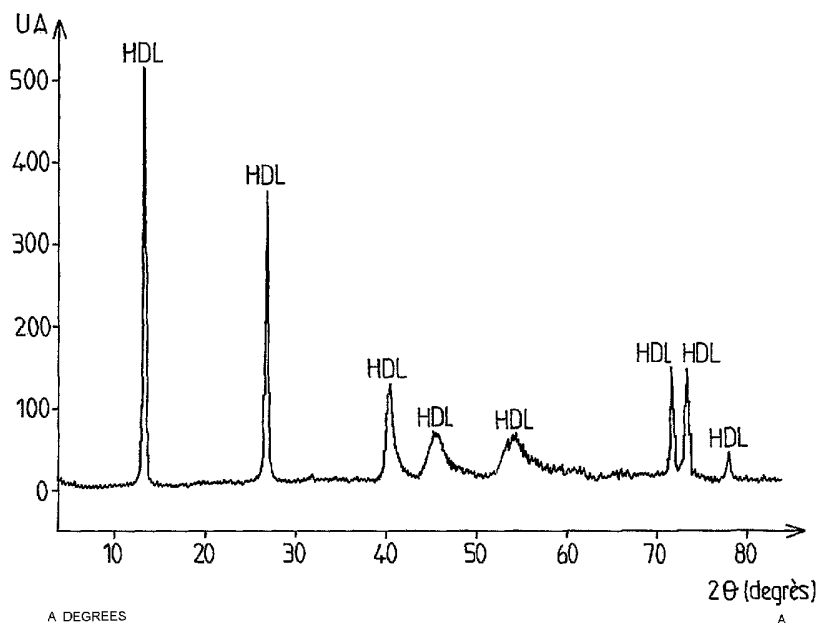
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC,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

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
B.R.G.M. - BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIERES [FR/FR]; Tour Mirabeau, 39/43, quai André Citroën, F-75739 Paris Cedex 15 (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE AQUEOUS-PHASE SYNTHESIS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDE-TYPE COMPOUNDS

(54) Titre : PROCÉDE DE SYNTHÈSE EN PHASE AQUEUSE DE COMPOSÉS DE TYPE HYDROXYDES DOUBLES LAMÉLLAIRES



(57) Abstract: The invention relates to a method for the aqueous-phase synthesis of layered double hydroxide-type compounds from at least partially solid precursor elements. The inventive method is characterised in that it consists in: using natural minerals or industrial by-products as precursor elements; at least partially solubilising the precursor elements, such as to obtain a solution of divalent and trivalent cations; and performing a coprecipitation with a base comprising said solution of cations.

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/090069 A1



SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

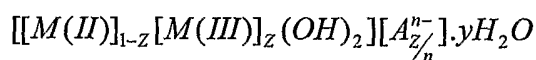
(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de synthèse en phase aqueuse de composés de type hydroxydes doubles lamellaires à partir d'éléments précurseurs au moins en partie solides. Ce procédé est caractérisé en ce que : - on fait appel en tant qu'éléments précurseurs à des minéraux naturels ou à des sous produits industriels, - on réalise une solubilisation au moins partielle des éléments précurseurs, de façon à obtenir une solution de cations divalents et trivalents, - on réalise une co-précipitation par une base de cette solution de cations.

**PROCEDE DE SYNTHESE EN PHASE AQUEUSE DE COMPOSES
DE TYPE HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES**

5 La présente invention concerne un procédé de synthèse en phase aqueuse de composés de type Hydroxydes Doubles Lamellaires (dits ci-après HDL) à partir de produits de faible coût tels que des minéraux naturels ou des déchets industriels.

10 On sait que les HDL, qui peuvent être d'origine naturelle, comme notamment l'hydrotalcite, ou de synthèse, sont des produits qui présentent une structure en feuillets, des ions échangeables compensateurs d'un déficit de charges.

15 La formule générale caractérisant les produits de la famille des HDL est la suivante :



avec :

M(II) représentant un cation divalent pouvant être des ions Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc

20 **M(III)** représentant un cation trivalent pouvant être des ions Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , etc;

Des substitutions par des cations monovalents ou tétravalents peuvent être observées dans ces structures.

25 **A**, représentant un complexe chargé négativement pouvant être notamment un anion compensateur tel que CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , BO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , $[FeCN_6]^{4-}$ ou une molécule ADN.

30 Les propriétés des composés de type HDL sont directement liées à leur structure. Ils se révèlent particulièrement intéressants en raison notamment, d'une part, de leur aptitude à intégrer, dans celle-ci, une

multitude de cations divalents et trivalents mais également certains cations monovalents (Li) et, d'autre part, de leur capacité à intégrer dans l'espace interlamellaire une grande diversité d'anions.

5 En raison de ces propriétés les HDL sont susceptibles de trouver des applications directes dans divers domaines, notamment celui de la dépollution et tout particulièrement le traitement des pollutions par les métaux lourds tels que par exemple le plomb, le zinc, ou l'étain ou celles
10 provoquées par des anions, tels que les sulfates, les arsénates, les chromates, ou tous éléments qui peuvent être piégés au cours de la formation des HDL ou lors de processus d'échanges anioniques dans la structure de ces minéraux, ainsi que décrit dans la demande française n°
15 03.13647.

On a proposé dans l'état antérieur de la technique divers procédés permettant de réaliser des HDL par voie de synthèse.

20 Parmi les diverses procédés utilisés lorsque l'on souhaite obtenir des produits purs, le plus connu est celui faisant appel à la coprécipitation des cations constitutifs du HDL concerné.

Trois techniques ont été principalement proposées, à savoir :

- 25 - une titration par la soude et/ou le carbonate de sodium ;
 - une précipitation à pH constant en conditions de faible sursaturation ;
 - une précipitation à pH constant en conditions de forte sursaturation.

30 Suivant la première technique on fait réagir une base (NaOH ou Na₂CO₃) avec une solution des cations que l'on souhaite intégrer à la structure des HDL, obtenue par dissolution de sels de laboratoire. Une telle technique

réalisée en faisant varier le pH, conduit à une précipitation séquentielle des cations. Par exemple, dans le cas du système Mg/Al : $\text{Al}(\text{OH})_3$ précipite dès $\text{pH} = 4-4,5$.

5 L'hydroxyde mixte est obtenu pour un pH compris entre 7,5 et 8,5, alors que l'hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ seul aurait été obtenu avec un pH supérieur à 9,5.

On sait en effet que pour précipiter les HDL, il faut que le pH soit égal ou supérieur au pH de précipitation de l'hydroxyde simple le plus soluble.

10 Une précipitation à pH constant, dans des conditions de sursaturation, peut être menée, soit en ajoutant lentement une solution de NaOH et/ou de Na_2CO_3 et une solution des cations utiles que l'on souhaite intégrer dans les HDL, à un important volume d'eau (conditions de faible
15 sursaturation), soit en ajoutant rapidement et directement la solution de cations à celle de NaOH et/ou de Na_2CO_3 (conditions de forte sursaturation).

On a également proposé de réaliser la synthèse des HDL par voie hydrothermale. On a à cet effet utilisé des
20 mélanges mécaniques de MgO et Al_2O_3 ou des mélanges issus de la décomposition des nitrates correspondants. Le traitement de ces mélanges, en autoclave à 600K à des pressions pouvant dépasser 100Mpa, a conduit à l'obtention d'un mélange de phases contenant des HDL.

25 Par ailleurs, on connaît par le brevet japonais JP 26418A un procédé de fabrication d'hydrotalcite, à savoir un composé HDL dans lequel M(II) est un ion Mg^{2+} et M(III) est un ion Al^{3+} , l'anion compensateur A pouvant quant à lui être un ion carbonate, un ion sulfate etc. Ce procédé
30 propose de mettre en réaction des ions magnésium et des ions aluminium en présence d'un alcali dans une solution aqueuse, cet alcali étant constitué d'hydroxyde de calcium.

Les divers procédés mis en oeuvre suivant l'état antérieur de la technique présentent l'inconvénient d'être particulièrement onéreux à mettre en œuvre, en raison notamment du fait que les éléments précurseurs auxquels on a fait appel sont eux-mêmes onéreux, si bien que jusqu'à
5 présent, les multiples applications potentielles offertes par les composés HDL n'ont pas été exploitées comme elles auraient dû l'être.

La présente invention a pour but de proposer un
10 procédé permettant de réaliser la synthèse de composés de type hydroxyde double lamellaire à des coûts particulièrement bas tels qu'ils permettent d'appliquer lesdits composés dans des domaines techniques divers, là où jusqu'à présent leur prix de revient important paralysait
15 leur développement malgré le potentiel élevé de ces produits.

La présente invention a ainsi pour objet un procédé de synthèse en phase aqueuse de composés de type hydroxydes doubles lamellaires à partir d'éléments précurseurs au
20 moins en partie solides, caractérisé en ce que :

- on fait appel en tant qu'éléments précurseurs à des minéraux naturels ou à des sous produits industriels,
- on réalise une solubilisation au moins partielle de ces éléments précurseurs, de façon à obtenir une solution
25 de cations divalents et trivalents,
- on réalise une co-précipitation par une base de cette solution de cations.

Suivant l'invention l'élément précurseur pourra notamment être constitué de calcite, de magnésite, de
30 rhodocrosite, de dolomite, de déchets d'aluminium, ou de boues d'hydroxydes riches en aluminium, de minerais de base d'aluminium, ou de sulfate d'aluminium.

Suivant l'invention également, on ajustera la valeur du pH de la solution de cations par un apport d'une base afin de porter sa valeur à celle nécessaire pour obtenir une précipitation de la phase recherchée.

5 Par ailleurs on ajustera le rapport de la quantité de cations trivalents sur la somme de la quantité de cations divalent et de cations trivalents $[M_{III} / (M_{II} + M_{III})]$, et ceci par un ajout de cations trivalents (M_{III}), à une valeur nécessaire pour obtenir la précipitation des phases
10 recherchées, cette valeur étant généralement comprise entre 0,2 et 0,4. Les cations ajoutés pourront résulter de la solubilisation de sous produits industriels tels que notamment des déchets d'aluminium, ou des boues d'hydroxydes riches en aluminium, de minerais de base
15 d'aluminium, ou de sulfate d'aluminium.

Bien entendu le procédé suivant l'invention pourra être mis en œuvre avec tous types de minéraux et/ou de déchets industriels dans la mesure où ces derniers seront susceptibles de renfermer des cations divalents et/ou
20 trivalents et en mesure de pouvoir être mis en solution par attaque acide ou basique.

On décrira ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, des formes d'exécution de la présente invention, en référence au dessin annexé sur lequel :

25 - La figure 1 représente un diagramme de diffraction X d'un premier exemple de HDL obtenu suivant l'invention à l'aide de précurseurs constitués de magnésite, et de sulfate d'aluminium,

30 - La figure 2 représente un diagramme de diffraction X d'un second exemple de HDL obtenu suivant l'invention à l'aide de précurseurs constitués de calcite et de nitrate d'aluminium,

- La figure 3 représente un diagramme de diffraction X d'un troisième exemple de HDL obtenu suivant l'invention à l'aide de précurseurs constitués de rhodocrosite et de nitrate d'aluminium.

5 - La figure 4 est une photomicrographie prise au microscope électronique à balayage d'un HDL obtenu suivant l'invention à partir d'une calcite. (un cm représentant 3,3 micromètres).

EXEMPLE I

10 Dans un premier exemple de mise en oeuvre de l'invention on a réalisé une synthèse des HDL à partir d'un élément minéral naturel de faible coût, à savoir une magnésite purifiée ($MgCO_3$ 91%).

On a effectué un apport de cations trivalents, sous la forme de sulfate d'aluminium, de façon que la valeur du

15 rapport $\frac{M_{III}}{M_{III}+M_{II}}$ soit comprise dans l'intervalle 0,2-0,4 qui, comme on l'a établi, constitue un domaine favorable à la formation des composés de type HDL. On aurait pu également suivant l'invention faire appel pour ce faire à

20 un ajout de nitrate d'aluminium ou d'une solution d'aluminium obtenue à partir d'un déchet riche en aluminium.

Le passage en solution de la magnésite a été obtenu par attaque de celle-ci à l'acide nitrique. La solution

25 ainsi obtenue a ensuite été filtrée afin d'éliminer d'éventuels résidus insolubles, puis on a ensuite effectué un ajout de sulfate d'aluminium, de façon à amener le

rapport $\frac{M_{III}}{M_{III}+M_{II}}$ à une valeur de 0,24.

On a ensuite effectué une co-précipitation en ajoutant

30 à la solution obtenue un mélange de soude et de carbonate de sodium en présence d'air.

Le produit obtenu à l'issue de cette synthèse a été caractérisé par diffraction X, et le diagramme représentatif de cette structure est représenté sur la figure 1. La synthèse a permis l'obtention d'une phase pure
5 de type hydrotalcite. Ce produit montre un diagramme de diffraction caractéristique d'une phase bien cristallisée.

Par ailleurs on a étudié par microscopie électronique à transmission (MET) un échantillon des composés HDL obtenus suivant l'invention et l'on a constaté la présence
10 de particules lamellaires de très petites dimensions (inférieures à 50 nm).

De plus des mesures effectuées sur les composés HDL ainsi obtenus ont révélé que ceux-ci étaient d'une grande blancheur mise en évidence par les indices
15 $R_x=96,1$; $R_y=96,1$; $R_z=95,8$.

EXEMPLE II

Dans un autre exemple de mise en oeuvre de l'invention on a réalisé une synthèse de composés HDL à partir d'un autre élément minéral naturel de faible coût, à savoir une
20 calcite (carbonate de calcium) broyée, notamment issue du broyage d'une roche calcaire.

Dans ce présent mode de mise en oeuvre, puisque l'élément précurseur contenait du calcium on a évité, lors de la mise en solution de celui-ci, d'apporter d'une part
25 des ions sulfates qui auraient provoqué la formation de gypse de préférence aux composés HDL souhaités et d'autre part des ions carbonates ou bicarbonates qui auraient provoqué la précipitation de carbonate de calcium. A cet effet l'eau utilisée pour la mise en solution a été
30 préalablement dégazée par bullage d'azote afin d'en éliminer le dioxyde de carbone dissous. Le passage en solution de la calcite a été effectué par attaque de celle-ci à l'acide nitrique.

Comme dans l'exemple précédent on a effectué un apport de cations trivalents, sous la forme de nitrate d'aluminium, de façon à amener le rapport $\frac{M_{III}}{M_{III}+M_{II}}$ à une valeur égale à 0,25.

5 On a ensuite effectué une co-précipitation en ajoutant à la solution de la soude.

Le produit obtenu à l'issue de cette synthèse a été caractérisé par diffraction X, et le diagramme représentatif de cette structure est représenté sur la figure 2.

10 Une seconde caractérisation a été effectuée au microscope électronique à balayage (MEB) qui a permis de mettre en évidence le caractère lamellaire du produit obtenu. On a ainsi pu observer des particules de grande dimension (de l'ordre de 10 à 20 μm) et de faible épaisseur (de l'ordre de 0,2 μm). Une photographie de ce HDL est reproduite en figure 4.

Par ailleurs, alors que le carbonate constituant le précurseur avait une blancheur caractérisée par les indices Rx=93,1 ; Ry=91,5 ; Rz=88,3 on constate que le composé HDL obtenu possède quant à lui des caractéristiques de blancheur bien plus élevées, à savoir Rx=96,8 ; Ry=96,4 ; et Rz=95,1.

25 Or on sait que dans le domaine de la fabrication du papier, lorsque l'on souhaite obtenir un papier à la fois de qualité et possédant de bonnes caractéristiques de blancheur, on procède à une opération de couchage consistant à déposer en surface de celui-ci un produit possédant à la fois une structure lamellaire, (en général du kaolin ou du talc) qui lui conférera de bonnes qualités
30 quant à son aspect (caractère lisse) et un second produit qui apportera quant à lui une grande blancheur. On a fait

appel jusqu'à présent pour ce faire à divers produits dont la calcite (CaCO_3) constituant justement le précurseur des HDL obtenus suivant l'invention. Or le caractère lamellaire de la structure de ces derniers ainsi que leur grande qualité de blancheur établissent leur grande capacité à tout au moins remplacer avantageusement les produits précédemment utilisées dans l'état antérieur de la technique.

EXEMPLE III

10 Dans un troisième exemple de mise en oeuvre de la présente invention on a fait appel en tant qu'élément précurseur à de la rhodocrosite (carbonate de manganèse). Comme précédemment on a mis celui-ci en solution par une attaque à l'aide d'un mélange d'acide nitrique et
15 chlorhydrique. On a ensuite effectué un ajout de nitrate

d'aluminium, de façon à amener le rapport $\frac{M_{III}}{M_{III} + M_{II}}$ à une valeur de 0,33.

On a ensuite effectué une co-précipitation en ajoutant à la solution obtenue une solution de soude.

20 Le produit obtenu à l'issue de cette synthèse a été caractérisé par diffraction X, et le diagramme représentatif de cette structure est représenté sur la figure 3.

EXEMPLE IV

25

Dans un quatrième exemple de mise en oeuvre de la présente invention on a fait appel, en tant qu'éléments précurseurs, à un carbonate de zinc et à un sulfate de fer.

30 Le carbonate de zinc a été mis en solution par attaque par une solution d'acide nitrique. On a ensuite effectué un ajout de sulfate de fer (soluble dans l'eau) de façon à amener le rapport $M(III)/[M(II) + M(III)]$ à une valeur de

0,33 puis on a effectué une co-précipitation par la soude de la solution obtenue.

Comme précédemment l'analyse par diffraction X a montré que le produit obtenu à l'issue de cette synthèse est un HDL.

EXEMPLE V

Dans un cinquième exemple de mise en oeuvre de la présente invention on a fait appel, en tant qu'éléments précurseurs, à un carbonate de magnésium et à un déchet riche en aluminium métallique.

Le carbonate de magnésium a été mis en solution par attaque par une solution d'acide nitrique. On a ensuite réalisé la dissolution de l'aluminium métallique par traitement du déchet par une solution de soude. La co-précipitation a été obtenue en ajoutant cette solution à la solution de magnésium précédemment obtenue de façon à amener le rapport $M(\text{III})/[M(\text{II}) + M(\text{III})]$ à une valeur de 0,33.

Une analyse par diffraction X a montré que le produit obtenu à l'issue de cette synthèse est un HDL.

Il a par ailleurs été établi que le procédé suivant l'invention pouvait être mis en oeuvre avec tous types de minéraux et/ou de déchets industriels dans la mesure où ces derniers étaient susceptibles de renfermer des cations divalents et/ou trivalents et en mesure de pouvoir être mis en solution par attaque acide ou basique.

La présente invention est particulièrement intéressante en ce qu'elle permet d'utiliser les déchets industriels de façon directe, c'est-à-dire sans que ces derniers n'aient à subir une purification quelconque, celle-ci s'effectuant d'elle-même suivant le procédé.

REVENDICATIONS

1.- Procédé de synthèse en phase aqueuse de composés de type hydroxydes doubles lamellaires à partir d'éléments précurseurs au moins en partie solides, caractérisé en ce que :

- on fait appel en tant qu'éléments précurseurs à des minéraux naturels ou à des sous produits industriels,

- on réalise une solubilisation au moins partielle des éléments précurseurs, de façon à obtenir une solution de cations divalents et trivalents,

- on réalise une co-précipitation par une base de cette solution de cations.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'un des éléments précurseurs est un carbonate.

3.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que l'un des éléments précurseurs est une calcite, ou une magnésite, ou une rhodocrosite ou une dolomite.

4.- Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on ajuste la valeur du pH de la solution de cations par un apport d'une base afin de porter sa valeur à celle nécessaire pour obtenir une précipitation de la phase recherchée.

5.- Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on ajuste le rapport de la quantité de cations trivalents sur la somme de la quantité de cations divalent et de cations trivalents $[M_{III} / (M_{II} + M_{III})]$ à une valeur comprise entre 0,2 et 0,4 par des ajouts de cations trivalents (M_{III}).

6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les cations trivalents ajoutés résultent de la

solubilisation de sous produits industriels tels que notamment des déchets d'aluminium, ou de boues d'hydroxydes riches en aluminium, de minerais de base d'aluminium, de sulfate d'aluminium.

1/2

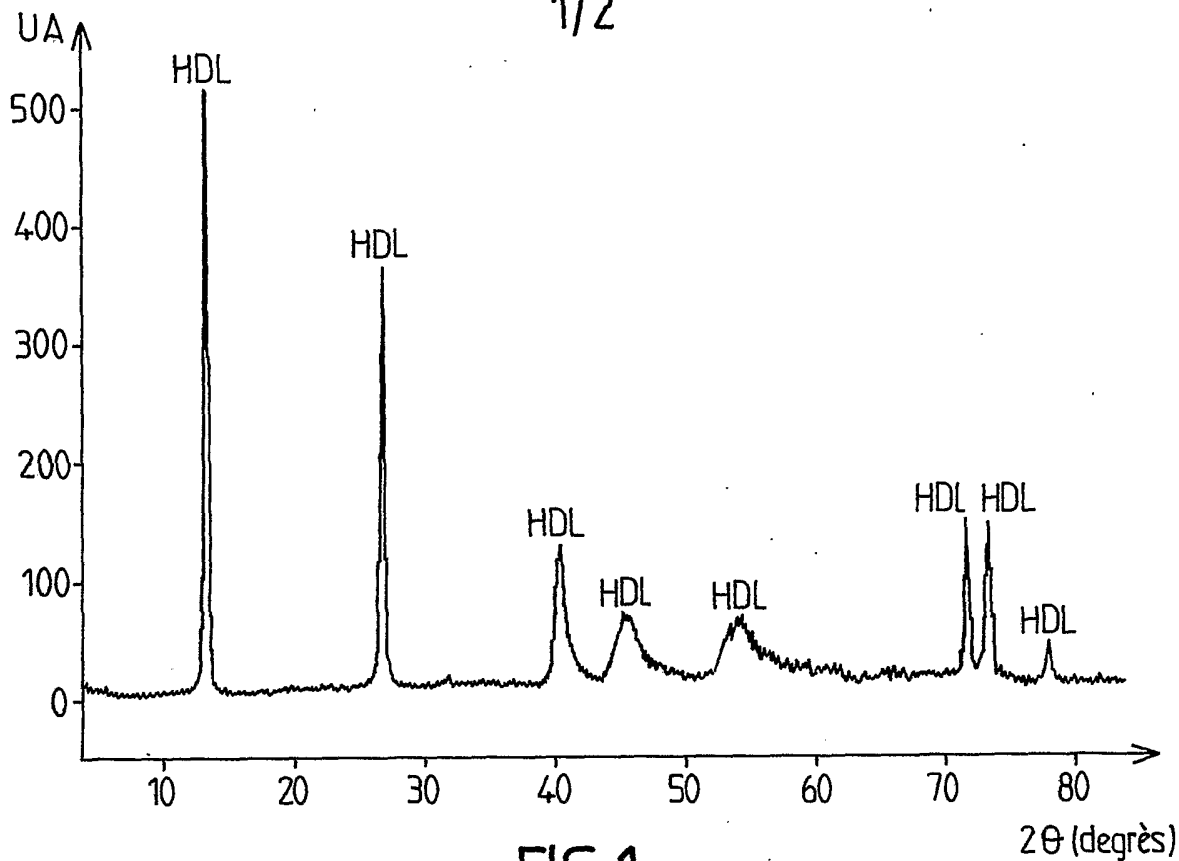


FIG.1

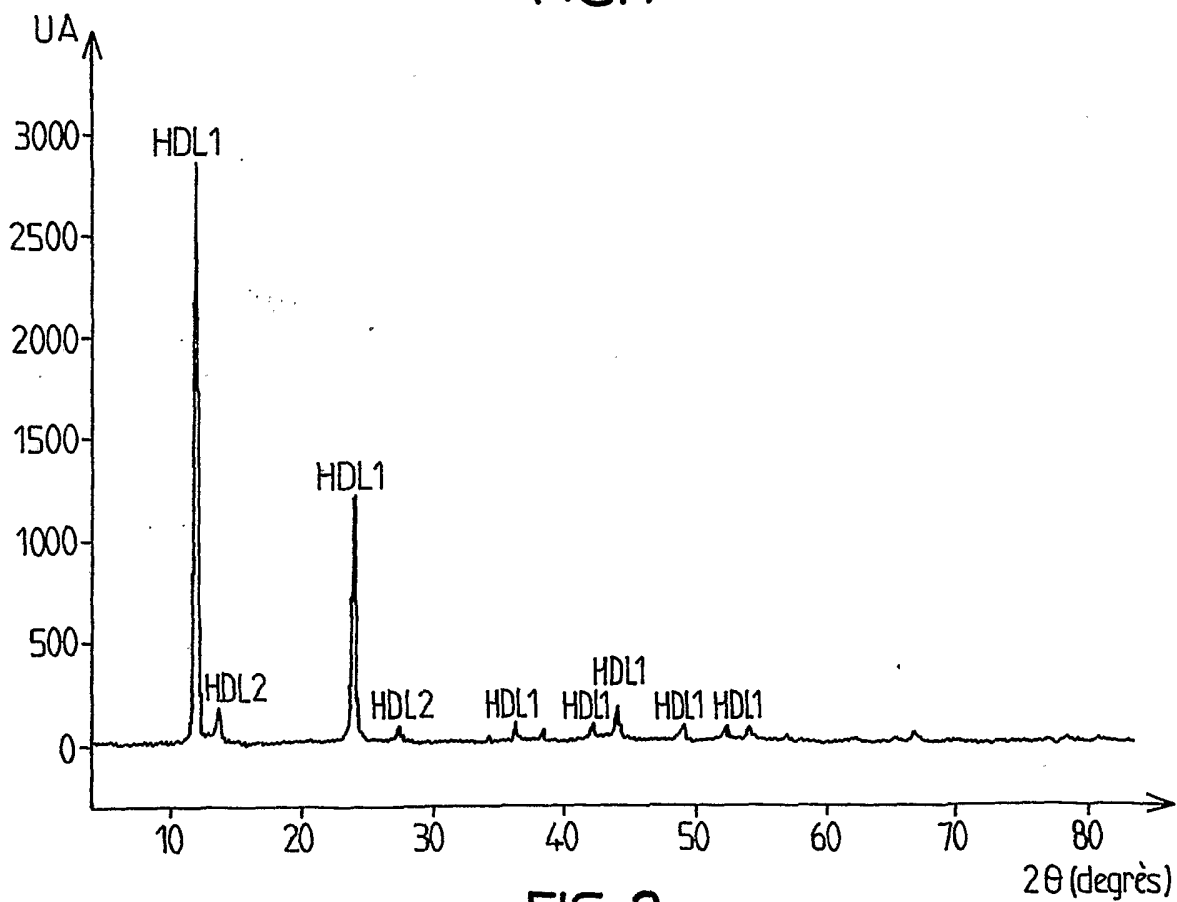


FIG.2

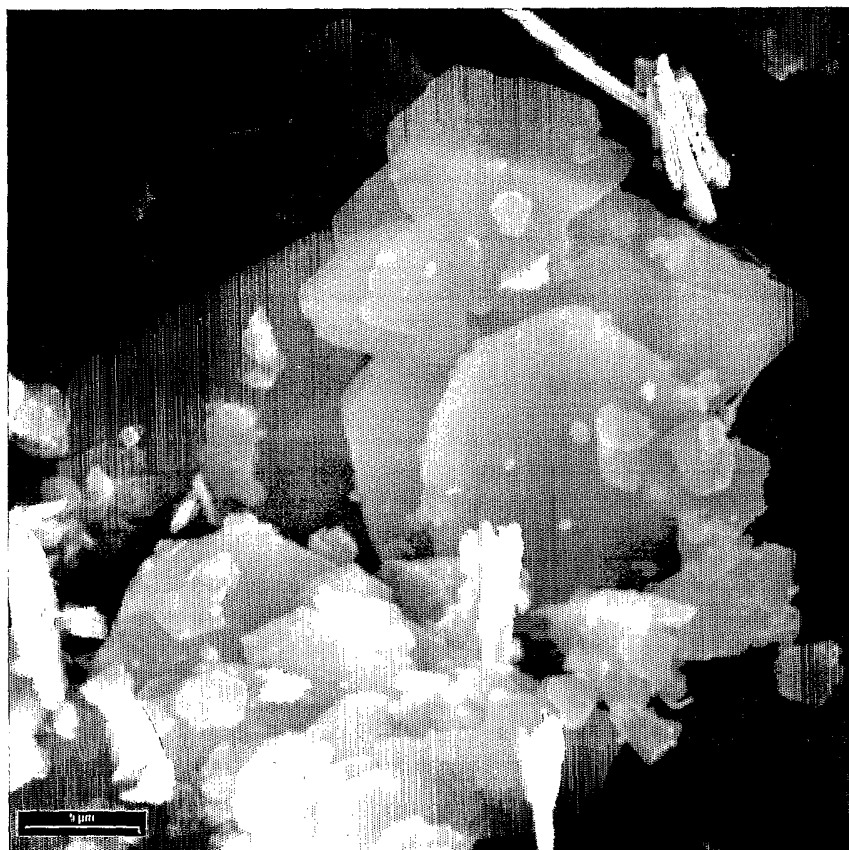
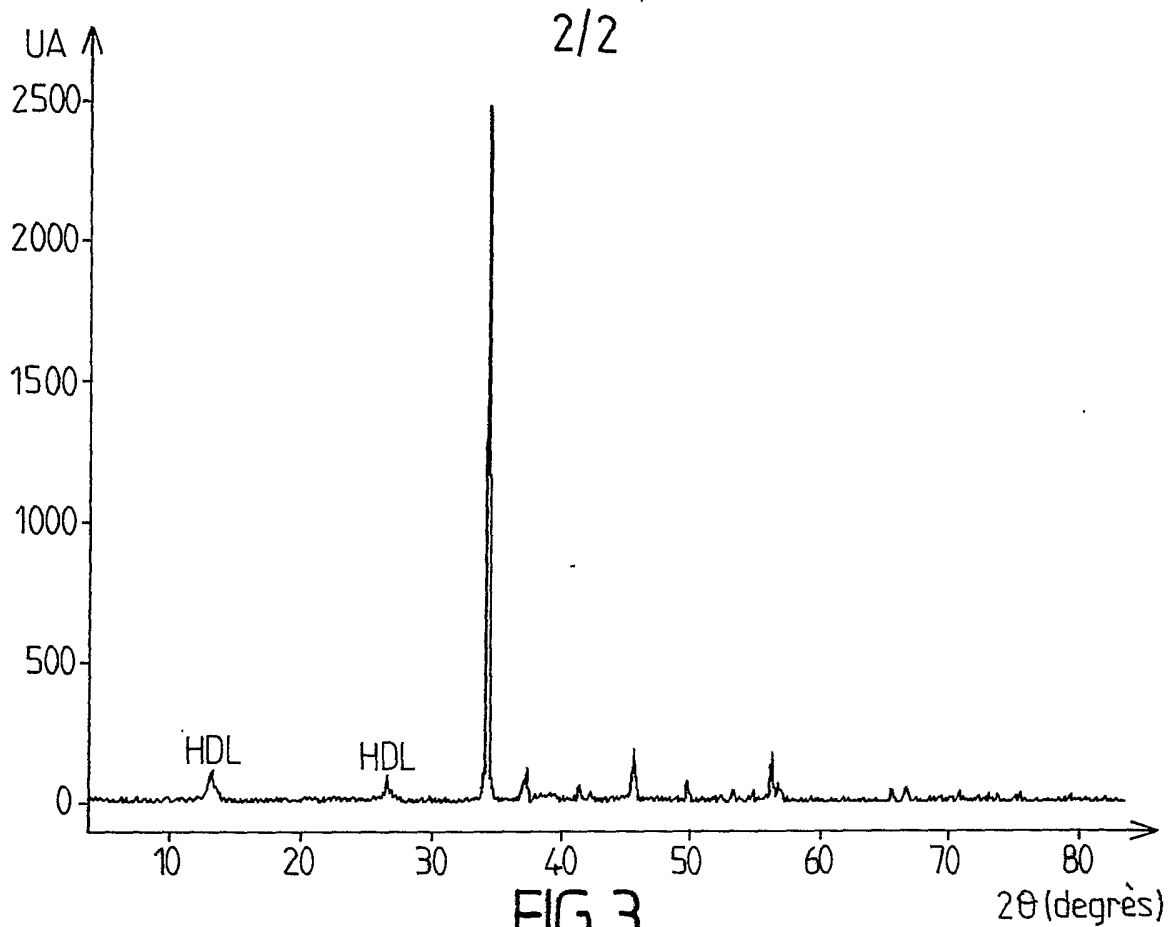


FIG.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2006/000417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01F7/00 C01B13/36 C01G49/00

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)
C01F C01B C01G

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 116 587 A (PINNAVAIA ET AL) 26 May 1992 (1992-05-26) column 3, lines 1-67 column 11, lines 40-64	1-6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 05, 12 May 2003 (2003-05-12) -& JP 2003 026418 A (UBE MATERIAL INDUSTRIES LTD), 29 January 2003 (2003-01-29) cited in the application the whole document	1-6
X	US 2003/087750 A1 (STAMIRENS DENNIS ET AL) 8 May 2003 (2003-05-08) page 3, paragraph 42-53	1-6
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 2006

Date of mailing of the international search report

19/05/2006

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Besana, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/000417

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/092064 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION; GILLMAN,) 28 October 2004 (2004-10-28) page 6, lines 11-16 page 6, line 29 - page 7, line 2 page 13, line 10 - page 14, line 18 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/000417

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5116587	A	26-05-1992	WO	9110505 A1	25-07-1991
JP 2003026418	A	29-01-2003	NONE		
US 2003087750	A1	08-05-2003	NONE		
WO 2004092064	A	28-10-2004	CA	2522269 A1	28-10-2004
			EP	1631524 A1	08-03-2006

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000417

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01F7/00 C01B13/36 C01G49/00				
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) C01F C01B C01G				
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, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 5 116 587 A (PINNAVAIA ET AL) 26 mai 1992 (1992-05-26) colonne 3, ligne 1-67 colonne 11, ligne 40-64	1-6		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 05, 12 mai 2003 (2003-05-12) -& JP 2003 026418 A (UBE MATERIAL INDUSTRIES LTD), 29 janvier 2003 (2003-01-29) cité dans la demande le document en entier	1-6		
X	US 2003/087750 A1 (STAMIRENS DENNIS ET AL) 8 mai 2003 (2003-05-08) page 3, alinéa 42-53	1-6		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> *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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> *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 *&* document qui fait partie de la même famille de brevets </td> </tr> </table>			*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 *&* document qui fait partie de la même famille de brevets
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 *&* document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 mai 2006		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/05/2006		
Norm 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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Besana, S		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000417

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2004/092064 A (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION; GILLMAN,) 28 octobre 2004 (2004-10-28) page 6, ligne 11-16 page 6, ligne 29 - page 7, ligne 2 page 13, ligne 10 - page 14, ligne 18 -----	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000417

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5116587	A	26-05-1992	WO 9110505 A1	25-07-1991
JP 2003026418	A	29-01-2003	AUCUN	
US 2003087750	A1	08-05-2003	AUCUN	
WO 2004092064	A	28-10-2004	CA 2522269 A1	28-10-2004
			EP 1631524 A1	08-03-2006