

(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
7 janvier 2016 (07.01.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/001244 A1

(51) Classification internationale des brevets :

<i>B01J 21/02</i> (2006.01)	<i>B01J 23/52</i> (2006.01)
<i>B01J 21/06</i> (2006.01)	<i>B01J 29/03</i> (2006.01)
<i>B01J 21/08</i> (2006.01)	<i>B01J 29/04</i> (2006.01)
<i>B01J 21/12</i> (2006.01)	<i>B01J 35/10</i> (2006.01)
<i>B01J 23/08</i> (2006.01)	<i>B01J 37/00</i> (2006.01)
<i>B01J 23/10</i> (2006.01)	<i>B01J 37/08</i> (2006.01)
<i>B01J 23/14</i> (2006.01)	<i>B01J 37/10</i> (2006.01)
<i>B01J 23/20</i> (2006.01)	<i>B01J 29/06</i> (2006.01)
<i>B01J 23/30</i> (2006.01)	<i>C01B 33/46</i> (2006.01)
<i>B01J 23/34</i> (2006.01)	<i>B29C 47/00</i> (2006.01)
<i>B01J 23/745</i> (2006.01)	

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2015/064880

(22) Date de dépôt international :

30 juin 2015 (30.06.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1456145 30 juin 2014 (30.06.2014) FR

(71) **Déposants** : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1 & 4 avenue du Bois-Préau, F-92852 Rueil-Malmaison (FR). UNIVERSITE DE PARIS 6 - PIERRE ET MARIE CURIE [FR/FR]; Laboratoire Réactivité de Surface - UMR CNRS 7609 - Tour 54-55 1er étage - Casier 178 - 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cédex 05 (FR). UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1 [FR/FR]; Domaine Scientifique La Doua - 43 Bd du 11 Novembre 1918, F-69100 Villeurbanne (FR). UNIVERSITE JEAN MONNET [FR/FR]; 10 Rue Trefilerie, F-42000 St Etienne (FR).

(72) **Inventeurs** : CHAUMONNOT, Alexandra; 0148 B Av Des Freres Lumiere, F-69008 Lyon (FR). BOUALLEG, Malika; 0136 Rue Dedieu, F-69100 Villeurbanne (FR). BAZER-BACHI, Delphine; 0021 Che Des Laies, F-69540 Irigny (FR). SANCHEZ, Clément; 58 avenue du Maréchal Foch, F-91440 Bures-sur-Yvette (FR). BOISSIERE, Cédric; 88 avenue de Choisy, F-75013 Paris (FR). BOUNOR-LEGARE, Véronique; 62 rue Bugeaud, F-69006 Lyon (FR). CASSAGNAU, Philippe; 4 rue Rave, F-69390 Millery (FR). MELIS, Flavien; 59 Rue Du Midi, F-69960 Corbas (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) **Title** : METHOD FOR PREPARING SHAPED POROUS INORGANIC MATERIALS, BY REACTIVE EXTRUSION IN THE PRESENCE OF AT LEAST ONE SURFACTANT

(54) **Titre** : PROCEDE DE PREPARATION PAR EXTRUSION REACTIVE EN PRÉSENCE D'AU MOINS UN TENSIOACTIF DE MATERIAUX INORGANIQUES POREUX MIS EN FORME

(57) **Abstract** : The invention describes a method for preparing a shaped porous inorganic material, by reactive extrusion, comprising at least the following steps; a) the preparation of a mixture comprising at least one liquid precursor of at least element X chosen from the group consisting of silicon, aluminium, titanium, tungsten, zirconium, gallium, germanium, tin, antimony, lead, vanadium, iron, boron, indium, manganese, hafnium, niobium, tantalum, yttrium, cerium, gadolinium, europium and neodymium, at least one mesoporosity-generating surfactant, in such a way that the percentage of dry material of the mixture obtained according to step a) expressed as a weight % is at least greater than or equal to 15%, b) the reacting of said mixture obtained in step a) implemented in an extruder to lead to the formation of shaped objects, c) the drying of said shaped object, d) the elimination of at least said surfactant in order to obtain said shaped porous inorganic material.

(57) **Abstrégé** : On décrit un procédé de préparation par extrusion réactive d'un matériau inorganique poreux mis en forme comprenant au moins les étapes suivantes; a) la préparation d'un mélange comprenant au moins un précurseur liquide d'au moins l'élément X choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'aluminium, le titane, le tungstène, le zirconium, le gallium, le germanium, l'étain, l'antimoine, le plomb, le vanadium, le fer, le bore, l'indium, le manganèse, le hafnium, le niobium, le tantale, l'yttrium, le cérium. le gadolinium, l'europium et le néodyme, au moins un tensioactif générateur de mésoporosité, de manière à ce que le pourcentage de matière sèche du mélange obtenu selon l'étape a) exprimé en % poids est au moins supérieur ou égal à 15%, b) réaction dudit mélange obtenu à l'étape a) mis en œuvre dans une extrudeuse pour conduire à la formation d'objets mis en forme, c) le séchage dudit objet mis en forme, d) l'élimination d'au moins ledit tensioactif pour l'obtention dudit matériau inorganique poreux mis en forme.



WO 2016/001244 A1

PROCEDE DE PREPARATION PAR EXTRUSION REACTIVE EN PRÉSENCE D'AU MOINS UN TENSIOACTIF DE MATERIAUX INORGANIQUE POREUX MIS EN FORME

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux inorganiques poreux mis en forme, notamment des matériaux à base d'oxyde présentant une mésoporosité particulièrement adaptés pour des applications catalytiques, en particulier dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie. Elle concerne plus précisément la préparation de ces matériaux qui sont obtenus par l'emploi de la technique de synthèse et de mise en forme dite "par extrusion réactive".

État de la technique antérieure

De façon générale, un procédé d'extrusion permet la mise en forme de solides formulés sous forme de pâte par un malaxage adapté de la poudre à une température donnée (en présence d'additifs éventuels et/ou de liquides), via un écoulement forcé de la matière à travers un orifice de dimension finie (filière). Dans le cas spécifique de l'extrusion réactive, l'extrudeuse peut se comporter également comme un réacteur chimique, siège de réactions entre réactifs moléculaires ou macromoléculaires conduisant à la formation en sortie de filière d'un matériau ou objet solide. Cette caractéristique est notamment mise à profit dans le domaine des polymères. L'outil bien connu de l'Homme du métier le plus approprié pour fonctionner en mode réactif est l'extrudeuse bi-vis, cette dernière étant constituée, comme son nom l'indique, de deux vis pouvant être contra-rotatives ou co-rotatives qui tournent à l'intérieur d'un fourreau cylindrique régulé en température par des moyens chauffants et/ou refroidissants.

L'extrusion réactive est donc un procédé qui combine, selon un mode de fonctionnement en continu, à la fois les étapes de "synthèse" et de "mise en forme" de solides. Un tel procédé est largement utilisé dans le domaine de l'agroalimentaire et dans l'industrie des polymères. Dans ce dernier cas, l'extrudeuse, en plus de mettre en forme les objets polymères, peut être considérée comme un réacteur de polymérisation. Plus précisément, les étapes mises en jeu sont les suivantes : 1) introduction de réactifs de type monomère, 2) réalisation des réactions de polymérisation en début de malaxage et 3) mise en forme du polymère ainsi formé en sortie d'extrudeuse. Un tel procédé a ainsi permis l'obtention de différentes familles de polymères (polyamides : B. Lee, J. White, *Intern Polym Proc*, **2001**, 16, 172 ; polyuréthanes : M. Semsarzadeh, A. Navarchian, J. Morshedian, *Advances in Polymer Technology*, **2004**, 23, 239 ; polystyrènes : W. Michaeli, H. Hocker, U. Berghaus, W. Frings, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48, 871, etc.), de copolymères (B. Kim, J. White, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 88, 1429), ainsi que la modification chimique de ces derniers par réactions de greffage, mélanges de polymères ou post-polymérisation (Cassagnau, V. Bounor-Legaré, F. Fenouillot, *Intern. Polymer Processing*, **2007**, 3, 217). Le développement de matériaux nanocomposites a également été étudié, ces derniers étant issus de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, dont un des composants au minimum est de taille nanométrique. Plus

récemment, par association de la chimie « sol-gel » (réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs inorganiques) et d'une matrice polymère, des nanocomposites polymères/matériaux inorganiques ont aussi été obtenus par extrusion réactive, comme par exemple des systèmes polypropylène/dioxyde de titane (W. Bahloul, O. Oddes, V. Bounor-Legaré, F. Melis, P. Cassagnau, B. Vergnes, *AIChE Journal*, **2011**, 57, 2174), EVA (éthylène vinyle acétate)/silice (B.-H. Phe, V. Bounor-Legaré, L. David, A. Michel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2004**, 31, 47), polypropylène/aluminosilicate (E. Rondeau, Thèse UCBL 1, **2005**). Il est envisageable de jouer sur le facteur de forme de la phase inorganique créée en contrôlant l'avancement des réactions sol-gel envisagées (Blanckaert J et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 63,85). Dans tous les cas, la proportion de matière inorganique reste toujours minoritaire ou en proportions équivalentes dans le solide final obtenu.

Les extrudeuses de type bi-vis sont également utilisées comme outils de malaxage – extrusion pour des opérations de mise en forme classiques pour la fabrication de supports de catalyseurs tels que des supports à base d'alumine, qui ne relèvent pas de l'extrusion réactive.

Le principal atout de l'extrusion réactive est qu'elle permet d'effectuer la synthèse et la mise en forme de solides en une seule étape. L'outil associé peut fonctionner à haute température, avec des gradients thermiques importants, ainsi que sous des pressions élevées. Des milieux fortement visqueux, en absence totale ou presque de solvant(s), peuvent être extrudés. Ainsi, ce procédé est connu pour être plus économique mais aussi plus respectueux de l'environnement que certains autres procédés de synthèse ou de mise en forme. En revanche, la capacité de transport et de mélange de l'outil peut être limitée ou dégradée lorsque les réactifs ou les produits mis en jeu présentent une trop faible viscosité.

En outre, la transposition au cas de la synthèse et la mise en forme de matériaux oxydes mésoporeux à porosité organisée n'est pas aisée car elle nécessite de travailler à partir d'au moins un précurseur sous forme liquide (de viscosité proche de celle de l'eau), peu adapté à l'utilisation d'une extrudeuse, le convoyage et le mélangeage étant rendu délicat par la faible viscosité. Dans la présente invention, le choix de précurseurs et de conditions opératoires a été optimisé de sorte à se trouver dans le cas de réactions d'hydrolyse/condensation suffisamment rapides pour obtenir un épaississement du système favorable au convoyage de la matière.

Résumé et intérêt de l'invention

L'invention concerne un procédé de préparation par extrusion réactive d'un matériau inorganique poreux mis en forme, en présence d'un tensioactif.

La demanderesse a découvert qu'il était possible d'appliquer le procédé d'extrusion réactive à la synthèse et à la mise en forme, en une seule étape et en continu, de matériaux inorganiques mésoporeux. L'idée de la présente invention consiste à utiliser l'extrudeuse comme réacteur chimique pour réaliser les réactions d'hydrolyse et de condensation mises en jeu lors des étapes de
5 nucléation/croissance au cours de la synthèse de matériaux inorganiques poreux à base d'oxyde(s). De façon surprenante, il a ainsi été possible de générer via ce procédé des objets mis en forme à partir de mélanges de viscosités très variables.

L'emploi innovant de cette technologie dans ce domaine a notamment permis d'accéder à des
10 matériaux présentant des propriétés d'intérêt (texturales, mécaniques, acido-basiques, etc.) en une seule opération et en continu contrairement aux technologies utilisées plus classiquement et qui découplent les différentes opérations conduisant à la génération du solide (synthèse, lavage, séchage, mise en forme). De plus, un procédé permettant en une seule étape de transformer un mélange contenant au moins un réactif en matériau inorganique poreux à base d'oxyde(s) mis en
15 forme représente un gain considérable en termes de coût comparativement à un protocole de synthèse et de mise en forme classique constitué d'un grand nombre d'étapes. Par ailleurs, cette technologie est facilement extrapolable à grande échelle. Les résultats obtenus à échelle laboratoire sur le procédé intensifié selon l'invention sont directement utilisables à échelle industrielle.

Un autre avantage de ce procédé par comparaison avec l'atomisation réside dans les importantes
20 économies d'énergies qu'il permet. En effet, partant de mélanges plus concentrés par rapport aux mélanges dédiés à l'atomisation, le coût d'élimination des solvants se trouve fortement réduit. A titre d'exemple, le brevet FR 2 875 589 indique, dans le cas de la production de lait en poudre, un gain énergétique de l'ordre de 40% (et une diminution du coût d'investissement) par rapport au procédé
25 conventionnel comprenant l'atomisation.

Les procédés de synthèse par atomisation ou spray drying de solides inorganiques poreux développés ces dernières années diffèrent de la présente invention. En effet, malgré des similitudes sur la nature des réactions chimiques mises en jeu (génération par les divers procédés de réactions
30 d'hydrolyse/condensation), les cinétiques de ces réactions sont totalement différentes (de l'ordre de quelques secondes pour l'atomiseur contre plusieurs minutes pour l'extrudeuse réactive) avec un aspect rhéologique des mélanges associé à la notion de malaxage inexistant dans le cas de l'atomisation. De plus, les procédés d'atomisation conduisent, sans étape supplémentaire, à l'obtention de poudres qu'il convient alors de mettre en forme sauf dans le cas très particuliers de
35 l'emploi d'un catalyseur sous la forme d'une poudre de granulométrie spécifique.

Exposé de l'invention

L'invention concerne un procédé de préparation par extrusion réactive d'un matériau inorganique poreux mis en forme comprenant au moins les étapes suivantes :

- a) la préparation d'un mélange comprenant au moins un précurseur liquide d'au moins l'élément X
choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'aluminium, le titane, le tungstène, le zirconium, le
gallium, le germanium, l'étain, l'antimoine, le plomb, le vanadium, le fer, le bore, l'indium, le
manganèse, l'hafnium, le niobium, le tantale, l'yttrium, le cérium, le gadolinium, l'euporium et le
néodyme, au moins un tensioactif générateur de mésoporosité, de manière à ce que le
pourcentage de matière sèche du mélange obtenu selon l'étape a) exprimé en % poids est au
moins supérieur ou égal à 15%,
le pourcentage de matière sèche étant calculé à partir des éléments présents dans le mélange
obtenu selon l'étape a) et étant égal à la somme des masses des éléments X sous leur forme
oxyde, des masses des éléments appartenant au groupe des métaux de transition correspondant
aux colonnes 3 à 12 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC, à la famille des
métaux des terres rares lanthanides et actinides sous leur forme oxyde et à leur plus haut degré
d'oxydation dans le cas où ils sont présents, des masses des tensioactifs générateurs de
porosité, le tout divisé par la masse du mélange obtenu selon l'étape a) ;
- b) réaction dudit mélange obtenu à l'étape a) mis en œuvre dans une extrudeuse pour conduire à la
formation d'objets mis en forme,
- c) le séchage dudit objet mis en forme,
- d) l'élimination d'au moins ledit tensioactif pour l'obtention dudit matériau inorganique poreux mis en
forme.

Étape a) de préparation d'un mélange

Conformément à l'invention, le procédé de préparation comprend une étape a) de préparation d'un
mélange comprenant au moins un précurseur liquide d'au moins l'élément X choisi dans le groupe
constitué par le silicium, l'aluminium, le titane, le tungstène, le zirconium, le gallium, le germanium,
l'étain, l'antimoine, le plomb, le vanadium, le fer, le bore, l'indium, le manganèse, le hafnium, le
niobium, le tantale, l'yttrium, le cérium, le gadolinium, l'euporium et le néodyme, de préférence choisi
dans le groupe constitué par le silicium, l'aluminium, le titane et le zirconium, et de manière très
préférée choisi dans le groupe constitué par le silicium et l'aluminium, et au moins un tensioactif
générateur de mésoporosité.

Le mélange selon l'étape a) est une solution, éventuellement colloïdale, ou une suspension. De
préférence, le mélange selon l'étape a) est une solution, éventuellement colloïdale.

Le pourcentage de matière sèche (matière non volatile) du mélange obtenu selon l'étape a) est au
moins supérieur ou égal à 15% et de préférence au moins supérieur ou égal à 20%. Le pourcentage

de matière sèche est calculé à partir des éléments présents dans le mélange obtenu selon l'étape a) et est égal à la somme des masses des éléments X sous leur forme oxyde, des masses des éléments appartenant au groupe des métaux de transition (colonnes 3 à 12 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC), à la famille des métaux des terres rares (lanthanides et actinides) sous leur
5 forme oxyde et à leur plus haut degré d'oxydation dans le cas où ils sont présents, des masses des tensioactifs générateurs de porosité, le tout divisé par la masse du mélange obtenu selon l'étape a).

Le pourcentage de matière sèche est au plus tel que le mélange selon l'étape a) est une solution, éventuellement colloïdale, ou une suspension. Il est au plus de 80%.

10 Ce pourcentage est bien supérieur au pourcentage de matière sèche utilisé pour la formation de matériaux mésoporeux par la technique dite « aérosol », de manière à permettre à la réaction de se dérouler correctement lorsqu'elle est mise en œuvre dans une extrudeuse. L'utilisation d'un mélange obtenu selon l'étape a) plus concentré, et donc d'une quantité de solvant plus faible, conduit à une
15 consommation énergétique plus faible au niveau des étapes d'évaporation du solvant par rapport à la technique d'atomisation aérosol.

Le précurseur de l'élément X peut être tout composé comprenant l'élément X et pouvant libérer cet élément en solution, par exemple en solution aqueuse, aquo-organique ou organique,
20 préférentiellement en solution aqueuse, sous forme réactive. Dans le cas préféré où X est choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'aluminium, le titane et le zirconium, le précurseur de l'élément X est avantageusement un sel inorganique dudit élément X de formule XZ_n , ($n = 3$ ou 4), Z étant un halogène, le groupement NO_3 ou un perchlorate, de préférence Z est le chlore. Le précurseur de l'élément X considéré peut être aussi un précurseur organométallique de formule $X(OR)_n$ ou
25 R = éthyle, isopropyle, n-butyle, s-butyle, t-butyle, etc. ou un précurseur chélaté tel que $X(C_5H_8O_2)_n$, avec $n = 3$ ou 4 . Le précurseur de l'élément X considéré peut aussi être un oxyde ou un hydroxyde de l'élément X. En fonction de la nature de l'élément X, le précurseur de l'élément X considéré employé peut aussi être de la forme XOZ_2 , Z étant un anion monovalent comme un halogène ou le groupement NO_3 . De manière préférée, ledit élément X est choisi dans le groupe constitué par le silicium
30 l'aluminium, le titane et le zirconium.

Dans le cas très préféré où X est l'élément silicium et/ou l'élément aluminium, ledit précurseur silicique est alors obtenu à partir de toute source de silice et avantageusement d'un précurseur silicate de sodium de formule $SiO_2.NaOH$, d'un précurseur chloré de formule $SiCl_4$, d'un précurseur
35 organométallique de formule $Si(OR)_4$ où R = H, méthyle, éthyle ou d'un précurseur chloroalcoxyde de formule $Si(OR)_{4-x}Cl_x$ où R = H, méthyle, éthyle, x étant compris entre 0 et 4. Le précurseur silicique peut également avantageusement être un précurseur organométallique de formule $Si(OR)_{4-x}R'_x$ où R = H, méthyle, éthyle et R' est une chaîne alkyle ou une chaîne alkyle fonctionnalisée, par exemple

par un groupement thiol, amino, β dicétone ou acide sulfonique, x étant compris entre 0 et 4. Le précurseur de l'élément X, sous sa forme oxyde ou hydroxyde, peut également être de la silice solide en poudre, de l'acide silicique, de la silice colloïdale, de la silice dissoute, etc. Le précurseur aluminique est avantageusement un sel inorganique d'aluminium de formule AlZ_3 , Z étant un halogène, un nitrate ou un hydroxyde. De préférence, Z est le chlore. Le précurseur aluminique peut également être un sulfate d'aluminium de formule $Al_2(SO_4)_3$. Le précurseur aluminique peut être aussi un précurseur organométallique de formule $Al(OR)_3$ ou R = éthyle, isopropyle, n-butyle, s-butyle ($Al(O^sC_4H_9)_3$) ou t-butyle ou un précurseur chélaté tel que l'aluminium acétylacétonate ($Al(C_5H_8O_2)_3$). De préférence, R est le s-butyle. Le précurseur aluminique peut aussi être de l'aluminate de sodium ou de potassium ou d'ammonium ou de l'alumine proprement dite sous l'une de ses phases cristallines connues de l'Homme du métier (alpha, delta, teta, gamma), de préférence sous forme hydratée ou qui peut être hydratée.

On peut également utiliser des mélanges des précurseurs cités ci-dessus. En particulier, certains ou l'ensemble des précurseurs aluminiques et siliciques peuvent éventuellement être ajoutés sous la forme d'un seul composé comprenant à la fois des atomes d'aluminium et des atomes de silicium, par exemple une silice alumine amorphe.

Le précurseur de l'élément X peut également être un précurseur possédant un fragment organique de type organoalcoxyde ou organochloroalcoxyde.

Ledit précurseur possédant un fragment organique peut être utilisé seul ou en mélange avec les précurseurs précédemment mentionnés. Dans ce dernier cas, l'élément X du précurseur organoalcoxyde ou organochloroalcoxyde peut être différent de l'élément X des autres précurseurs.

Dans le cas particulier où X est l'élément silicium, les précurseurs organoalcoxydes ou organochloroalcoxyde sont des organoalcoxysilanes ou des organochlorosilanes. Tout organoalcoxysilane ou organochlorosilane connu de l'Homme du métier peut être employé. De façon préférée, les précurseurs organoalcoxysilanes et organochlorosilanes sont respectivement caractérisés par les formules générales suivantes : $(OR)_{4-x}Si-(R')_x$ ou $(OR)_{4-x}Si-(R'-F)_x$ et $(Cl)_{4-x}Si-(R'-F)_x$ ou $(Cl)_{4-x}Si-(R')_x$ avec (x = 1 ou 2), R = H, méthyle, éthyle, R' = chaînes alkyles, phénylalkyles, arylalkyles et F étant une fonction réactive terminale. Le fragment alcoxysilane $-Si(OR)_{4-x}$ (x = 1 ou 2) ou chlorosilane $-Si(Cl)_{4-x}$ (x = 1 ou 2) du précurseur éventuel permet, via des réactions d'hydrolyse - condensation, d'incorporer le(s) groupement(s) organique(s) - R' et -R'-F dans la charpente inorganique via la liaison covalente du silicium avec le(s) fragment(s) -R' du groupement organique (généralement une liaison Si-C). La fonction terminale réactive F est choisie préférentiellement dans le groupe de fonctions constitué par : les fonctions réactives acides du type acide sulfonique $-SO_3H$, acide carboxylique $-COOH$ et dérivé, OH, acide phosphonique, les fonctions réactives basiques du type amines (primaires, secondaires, tertiaires), OH, les fonctions réactives nucléophiles du type

halogénure (de façon préférée, l'halogène est le chlore), OH et, les fonctions réactives adsorbantes comme les fonctions thiols, ces dernières pouvant également exister sous leur forme oxydée disulfure. De façon très préférée, les fonctions réactives terminales considérées sont les fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, et de façon plus préférée la fonction $-\text{SO}_3\text{H}$. Dans le cas de l'emploi d'un fragment de type $-\text{R}'-\text{F}$, l'élément R' du groupement organique peut alors être considéré comme un espaceur entre la charpente inorganique et la fonction réactive terminale considérée. Dans le cas où la fonction réactive terminale F désirée est une fonction thiol, un précurseur organoalcoxysilane utilisable est en particulier le précurseur triméthoxymercaptopropylsilane $(\text{OMe})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$. Dans le cas où la fonction réactive terminale F désirée est une fonction amine primaire, un précurseur organoalcoxysilane utilisable est en particulier le précurseur aminopropyltriéthoxysilane $(\text{OEt})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$. Dans le cas préféré où la fonction terminale réactive F désirée est une fonction acide sulfonique, un précurseur organoalcoxysilane utilisable est en particulier le précurseur (acide chlorosulfonylphényléthyl)triméthoxysilane $(\text{OMe})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$ et un précurseur organochlorosilane utilisable est en particulier le précurseur (acide chlorosulfonylphényléthyl)trichlorosilane $(\text{Cl})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Cl}$. Lors de l'emploi seuls ou en mélange de tels précurseurs, le matériau résultant est dit matériau hybride organique-inorganique (MHOI).

Le tensioactif générateur de mésoporosité utilisé pour la mise en œuvre de l'étape a) du procédé selon l'invention est un tensioactif ionique ou non ionique ou un mélange des deux. Les tensioactifs ioniques générateurs de mésoporosité sont choisis parmi les tensioactifs cationiques et anioniques. De préférence, un tensioactif cationique est choisi parmi les ions phosphonium ou ammonium et très préférentiellement parmi les sels d'ammonium quaternaire comme le bromure de céthyltriméthylammonium (CTAB). De préférence, un tensioactif anionique est choisi parmi les sulfates comme par exemple le dodécylsulfate de sodium (SDS). De préférence, le tensioactif non ionique peut être tout copolymère possédant au moins deux parties de polarités différentes leur conférant des propriétés de macromolécules amphiphiles. Ces copolymères peuvent comporter au moins un bloc faisant partie de la liste non exhaustive des familles de polymères suivantes : les polymères fluorés ($-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R1}-$ avec $\text{R1} = \text{C}_4\text{F}_9, \text{C}_8\text{F}_{17}$, etc.), les polymères biologiques comme les polyacides aminés (poly-lysine, alginates, etc.), les dendrimères, les polymères constitués de chaînes de poly(oxyde d'alkylène). Tout autre copolymère à caractère amphiphile connu de l'Homme du métier peut être, comme le poly(styrene-b-acrylamide) par exemple (S. Förster, M. Antionnetti, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 195 ; S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 688 ; H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 219). De manière préférée, on utilise dans le cadre de la présente invention un copolymère bloc constitué de chaînes de poly(oxyde d'alkylène). Ledit copolymère bloc est de préférence un copolymère bloc ayant deux, trois ou quatre blocs, chaque bloc étant constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène). Pour un copolymère à deux blocs, l'un des blocs est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile et

l'autre bloc est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe. Pour un copolymère à trois blocs, l'un au moins des blocs est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile tandis que l'un au moins des autres blocs est constitué d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe. De préférence, dans le cas d'un copolymère à trois blocs, les chaînes de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile sont des chaînes de poly(oxyde d'éthylène) notées $(\text{PEO})_x$ et $(\text{PEO})_z$ et les chaînes de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe sont des chaînes de poly(oxyde de propylène) notées $(\text{PPO})_y$, des chaînes de poly(oxyde de butylène), ou des chaînes mixtes dont chaque chaîne est un mélange de plusieurs monomères d'oxyde d'alkylène. De manière très préférée, dans le cas d'un copolymère à trois blocs, celui-ci est constitué de deux chaînes de poly(oxyde d'éthylène) et d'une chaîne de poly(oxyde de propylène). Plus précisément, on utilise un composé de formule $(\text{PEO})_x-(\text{PPO})_y-(\text{PEO})_z$ où x est compris entre 5 et 300 et y est compris entre 33 et 300 et z est compris entre 5 et 300. De préférence, les valeurs de x et z sont identiques. On utilise très avantageusement un composé dans lequel $x = 20$, $y = 70$ et $z = 20$ (P123) et un composé dans lequel $x = 106$, $y = 70$ et $z = 106$ (F127). Les tensioactifs non-ioniques commerciaux connus sous le nom de Pluronic (BASF), Tetronic (BASF), Triton (Sigma), Tergitol (Union Carbide), Brij (Aldrich) sont utilisables en tant que tensioactifs non-ioniques dans l'étape a) du procédé de préparation de l'invention. Pour un copolymère à quatre blocs, deux des blocs sont constitués d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophile et les deux autres blocs sont constitués d'une chaîne de poly(oxyde d'alkylène) de nature hydrophobe.

La présence d'au moins un tensioactif générateur de mésoporosité dans le mélange selon l'étape a) permet de générer la mésoporosité de la matrice à base d'oxyde(s) constituant le matériau obtenu selon l'invention, que celle-ci soit organisée ou non. Les tensioactifs générateurs de mésoporosité sont des molécules ou macromolécules organiques, ioniques ou neutres, capables de former des phases micellaires en fonction des conditions opératoires définies pour le milieu de synthèse. La combinaison de la formation de phases micellaires organiques avec la formation de la matrice à base d'oxyde(s) par hydrolyse/condensation des précurseurs inorganiques associés conduit à l'obtention d'une porosité mésostructurée. A l'inverse, des conditions opératoires de synthèse induisant un phénomène de séparation de phases organiques/inorganiques (par un mécanisme de décomposition spinodale par exemple) conduit à une mésoporosité non organisée, habituellement additionnée d'un autre type de porosité.

Avantageusement, un agent structurant générateur de microporosité peut être ajouté au mélange selon l'étape a) afin que les parois de la matrice à base d'oxyde(s) constituant le matériau inorganique poreux obtenu par le procédé selon l'invention soient constituées intégralement d'entités proto-zéolithiques, intégralement d'entités zéolithiques ou bien d'un mélange d'entités proto-zéolithiques et d'entités zéolithiques. Ledit agent structurant générateur de microporosité peut être ionique ou neutre selon la nature de la zéolithe qui serait/sera obtenue à partir desdites entités proto-

zéolithiques/zéolithiques. Il est fréquent d'utiliser les agents structurants de la liste non exhaustive suivante : des cations organiques azotés tel que le tétrapropylammonium (TPA), des éléments de la famille des alcalins (Cs, K, Na, etc.), des éthercouronnes, des diamines ainsi que tout autre agent structurant bien connu de l'Homme du métier pour la synthèse de zéolithe.

5

Par entités proto-zéolithiques, on entend des espèces préparées à partir de réactifs utilisés classiquement pour la synthèse de zéolithes, la préparation desdites espèces n'ayant pas été menée jusqu'au stade de la formation de zéolithes cristallisées. Il en résulte que lesdites entités proto-zéolithiques, de petite taille, ne sont pas détectées lorsqu'elles sont caractérisées par DRX aux grands
10 angles, technique bien connue de l'Homme du métier pour la caractérisation de solides cristallisés. Par conséquent, les parois associées à une telle matrice sont amorphes. De plus, l'emploi bien connu de l'Homme du métier d'un agent structurant lors de la mise en présence des réactifs pour la synthèse de zéolithes conduit à l'obtention de parois microporeuses. Plus précisément, ces entités proto-zéolithiques sont des espèces pouvant servir d'amorce à la synthèse de toute zéolithe connue de
15 l'Homme du métier et en particulier, mais de façon non exhaustive, à la synthèse des zéolithes répertoriées dans l'"Atlas of zeolite framework types", 6th revised Edition, 2007, C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. De préférence, lesdites entités proto-zéolithiques sont des espèces pour l'amorce d'au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, silicalite, bêta, zéolithe A, faujasite, Y, USY, VUSY, SDUSY,
20 mordénite, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, ferriérite et EU-1.

Par entités zéolithiques, on entend des espèces cristallisées issues desdites entités proto-zéolithiques décrites ci-dessus. Par conséquent, les parois associées à une telle matrice sont cristallisées et également microporeuses. De plus, lesdites entités zéolithiques sont choisies parmi la liste de
25 zéolithes décrites ci-dessus.

Le mélange préparé dans l'étape a) du procédé selon l'invention comprend avantageusement des nanocristaux de zéolithes ou des cristaux de zéolithes. Les nanocristaux de zéolithes ou les cristaux de zéolithes sont préformés selon toutes les méthodes bien connues de l'Homme du métier et
30 introduits sous forme non isolée d'une solution colloïdale obtenue en fin de synthèse, sous forme isolée solide ou après redispersion de la forme solide dans une solution compatible avec le mélange préparé conformément à l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention. Lesdites méthodes parfaitement connues de l'Homme du métier sont en particulier détaillées dans le brevet FR2886636.

35 Il est également possible d'ajouter lesdits nanocristaux de zéolithes ou cristaux de zéolithes en divers points de l'extrudeuse via l'emploi d'au moins un moyen d'alimentation, appelé alors moyen d'alimentation secondaire, situé en aval du moyen d'alimentation principal et en amont de la filière d'extrusion lors de l'étape b) du procédé selon l'invention.

Le mélange préparé dans l'étape a) du procédé selon l'invention peut également avantageusement comprendre des particules métalliques ou au moins un précurseur desdites particules métalliques. Ces dernières sont préformées selon toutes les méthodes bien connues de l'Homme du métier et introduites sous forme non isolée d'une solution colloïdale obtenue en fin de synthèse, sous forme isolée solide ou après redispersion de la forme solide dans une solution compatible avec le mélange préparé conformément à l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention. Lesdites méthodes parfaitement connues de l'Homme du métier sont en particulier détaillées dans le brevet FR2886636. Dans le cas de l'introduction éventuelle d'au moins un précurseur de particules métalliques dans l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, ce dernier est choisi parmi tous les précurseurs bien connus de l'Homme du métier desdites particules métalliques. En particulier, lesdits précurseurs sont parfaitement détaillés dans les brevets FR2886636, FR2969509 et FR2969511.

On entend par particules métalliques des particules de taille d'au plus 300 nm, de préférence d'au plus 50 nm et de façon encore plus préférée d'au plus 3 nm. La taille desdites particules métalliques est avantageusement mesurée par microscopie électronique à transmission (MET), lorsque celle-ci est supérieure à 1 nm. L'absence de détection de particules métalliques en MET signifie donc que lesdites particules métalliques présentent une taille inférieure à 1 nm.

Lesdites particules métalliques comprennent au moins un métal appartenant à la famille des métaux de transition (colonnes 3 à 12 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC) et/ou à la famille des métaux des terres rares (lanthanides et actinides), sous formes réduite, oxyde (dont la forme oxyde polymétallique), chalcogénure et polyoxométallate (isopolyanion et hétéropolyanion (HPA)). Les isopolyanions et les hétéropolyanions utilisés sont parfaitement décrits dans l'ouvrage Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Pope, Ed Springer-Verlag, 1983. En particulier, les dits HPA sont des HPA de types Anderson (Nature, 1937, 150, 850), Keggin (A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, Chem. Lett., 1997, 12, 1259 ; C. Dablemont et al., Chemistry, 2006, 12, 36, 9150 ; L. G. A. van de Water et al., J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 14513) et Strandberg (W-C. Cheng et al., J. Catal., 1988, 109, 163).

Lesdites particules métalliques peuvent avantageusement être ajoutées dans ladite étape a) sous leur forme réduite, oxyde, chalcogénure ou polyoxométallate.

La quantité de particules métalliques comprenant au moins un métal appartenant à la famille des métaux de transition correspondant aux colonnes 3 à 12 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC et / ou à la famille des métaux des terres rares lanthanides et actinides, préférentiellement appartenant au groupe constitué de Au, Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Ag, Rh, Ru, Ir, Fe, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Y, La, Cr, Ce, Eu, Nd, Gd, Sn, In pris seul ou en mélange, de façon très préférée appartenant au

groupe Au, Pd, Pt, Ni, Co, Rh, Ti, Zr, Mo, W, Sn, In pris seul ou en mélange, ajoutée dans l'étape a) est telle que lesdites particules métalliques représentent avantageusement de 0,05 à 50% poids, de préférence de 0,1 à 30% poids et de manière très préférée de 0,1 à 20% poids du matériau obtenu selon l'invention.

Il est également possible d'ajouter lesdites particules métalliques ou lesdits précurseurs desdites particules métalliques en divers points de l'extrudeuse via l'emploi d'au moins un moyen d'alimentation, appelé alors moyen d'alimentation secondaire, situé en aval du moyen d'alimentation principal et en amont de la filière d'extrusion lors de l'étape b) du procédé selon l'invention.

En fonction des propriétés désirées de la matrice à base d'oxyde(s) constituant le matériau poreux inorganique obtenu selon l'invention (mésoporeuse ou mésostructurée, amorphe et/ou cristallisée, avec ou non présence d'entités proto-zéolithiques et/ou zéolithiques, etc.), et des propriétés du matériau inorganique poreux final (nature de la porosité, présence de nanocristaux de zéolithe, présence de particules métalliques, etc.), la préparation du mélange de l'étape a) du procédé selon l'invention est réalisée selon des protocoles opératoires spécifiques en termes de choix des solvants, pH du milieu, temps, température, pression, etc. Ces protocoles sont dérivés de ceux décrits dans les brevets FR2872151, FR2872152, FR2886636, FR2920755, FR2920758, FR2920756, FR2920757 et FR2969509. Bien que la composition chimique du mélange obtenu lors de l'étape a) soit globalement similaire à celles proposées dans lesdits brevets, la formulation est cependant différente. En effet, les cinétiques des réactions d'hydrolyse/condensation permettant la transformation du mélange en un solide sont régies simultanément par la formulation du mélange et les paramètres opératoires de l'outil d'extrusion réactive.

Ladite étape a) est opérée à une température comprise entre 20°C et 250°C, de préférence entre 20°C et 100°C, et de manière préférée à 50°C, à une pression comprise entre la pression atmosphérique et la pression autogène (pression d'équilibre dans l'enceinte dans laquelle est réalisée le mélange) à la température d'opération, et de préférence à pression atmosphérique, à un pH compris entre 0 et 14.

Étape b) de réaction

Conformément à l'invention, le procédé de préparation comprend une étape b) de réaction dudit mélange obtenu à l'issue de l'étape a) pour conduire à la formation d'un objet mis en forme. Ladite étape b) de réaction est mise en œuvre dans une extrudeuse présentant au moins une vis susceptible de tourner à l'intérieur d'une enveloppe fixe appelée fourreau, au bout de laquelle est habituellement positionnée une filière qui impose sa forme au produit extrudé. Bien que la réaction mise en œuvre dans une extrudeuse puisse être réalisée dans une mono-vis, on préfère le plus souvent la conduire dans une extrudeuse bi-vis co-rotative ou contra-rotative, à cause de son caractère fortement

modulable. Par étape de réaction, on entend une étape dans laquelle est réalisée l'ensemble des transformations (chimique, physique, de formulation) permettant l'obtention de la pâte, laquelle est mise en forme par passage dans une filière.

5 L'introduction du mélange préparé conformément à l'étape a) du procédé selon l'invention se fait via un moyen d'alimentation qui peut être une trémie d'alimentation pour les poudres, et/ou une pompe, un pousse-seringue et éventuellement un dispositif de mélange (type mélangeur interne, mélangeur en T, ou tout type de prémélangeur connu de l'homme du métier tels que par exemple le mélangeur en Y, le Rotor Stator, le Hartridge Roughton) pour les liquides, disposé en amont de l'extrudeuse. Ce
10 moyen d'alimentation est appelé moyen d'alimentation principal. L'ensemble du procédé est thermostaté depuis le moyen d'alimentation principal jusqu'à la filière d'extrusion. En particulier, des zones de chauffe indépendantes et modulables permettent d'appliquer l'exacte température souhaitée pour la matière en cours de malaxage/extrusion en fonction de son positionnement dans le procédé. La gamme de température utilisée varie de 15 à 600°C, de préférence de 15 à 350°C, de façon
15 encore plus préférée de 20 à 300°C, et de manière très préférée de 50 à 300°C. Dans le cas particulier de l'emploi d'un précurseur de l'élément X possédant un fragment organique de type organoalcoxyde ou organochloroalcoxyde, les températures d'utilisation sont choisies de façon à ne pas détériorer ladite fraction organique. De préférence, lesdites températures ne dépassent pas 400°C, de préférence 300°C, et de façon encore plus préférée 200°C. Les vis et les fourreaux sont
20 réalisés par l'assemblage de modules en série dont l'agencement et la séquence sont modifiables (on pourra ainsi associer des éléments de transport à pas plus ou moins large, des blocs malaxeurs, des blocs de retro-mélange, des turbines, etc., voir Procédés d'extrusion réactive, F. BERZIN, G.-H. HU, AM 3654, *Techniques de l'Ingénieur*, 2004, Paris).

25 Selon un autre mode de réalisation du procédé principal utilisé selon l'invention, il est possible d'ajouter des « additifs de formulation » en divers points de l'extrudeuse lors de ladite étape b) via l'emploi d'au moins un moyen d'alimentation, appelé alors moyen d'alimentation secondaire, situé en aval du moyen d'alimentation principal et en amont de la filière d'extrusion, lesdits additifs présentant des fonctionnalités variées.

30 On désigne par « additif de formulation » les produits bien connus de l'homme du métier permettant d'améliorer la conduite du système (adjuvants pour faciliter l'extrusion, pour optimiser la rhéologie du système...), d'améliorer les caractéristiques mécaniques du matériau (charges, liants, agents compatibilisants,...), d'ajuster les propriétés poreuses (agents porogènes, agents dispersants, coagulants...), d'optimiser les caractéristiques de surface, les propriétés physico-chimiques, la
35 composition chimique... Ces additifs peuvent être de composition minérale ou organique. Dans le cas de composés organiques, ils pourront être avantageusement éliminés lors de l'étape d).

Parmi les additifs organiques on pourra avantageusement utiliser les polyéthylène glycols, les acides aliphatiques mono-carboxyliques, les composés aromatiques alkylés, les sels d'acide sulphonique, les acides gras, la polyvinyl pyrrolidone, l'alcool polyvinylique, la méthylcellulose, les dérivés de cellulose, les dérivés de type cellulose hydroxyéthylée, la carboxyméthylcellulose, les polyacrylates, les polymétacrylates, le polyisobutène, le polytétrahydrofurane, l'amidon, les polymères de type polysaccharide (comme la gomme de xanthane), les alginates, le sclérogucane, les lignosulfonates et les dérivés de galactomannane, pris seul ou en mélange.

Parmi les additifs minéraux, on pourra utiliser de façon non restrictives, les oxydes ou précurseurs d'oxydes bien connus de l'homme du métier : boehmite, alumine, silice, oxyde de titane, de zircone, de lanthane, de cérium, magnésie, zincite, de fer, de cuivre, les oxydes mixtes tels que les silice-alumine, les spinelles, les perovskites, les aluminates, les titanates, les zirconates. On pourra également utiliser des argiles, notamment, celles des familles des kaolinites, des smectites ou des illites. Des zéolithes ou mélanges de zéolithes pourront également permettre l'optimisation des propriétés du matériau.

Un agent peptisant peut avantageusement être dissout afin d'obtenir une meilleure dispersion du liant ou des charges. La consistance de la pâte pourra être ajustée par le biais de la quantité de solvant.

L'agent peptisant utilisé lors de cette étape peut avantageusement être un acide ou une base organique ou inorganique tel que l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide formique, l'acide citrique et l'acide nitrique, seul ou en mélange la soude, la potasse, l'ammoniaque, ou bien encore une amine, un composé à ammonium quaternaire, choisi par exemple parmi les alkyl-éthanol amines ou les alkyl- amines éthoxylées l'hydroxyde de tétraéthylammonium ou encore de tétraméthylammonium.

Les divers additifs pourront être utilisés seuls ou en mélange, introduits ensemble ou de manière séquencée.

L'obtention de matériaux inorganiques poreux selon le procédé d'extrusion réactive n'est pas triviale. En particulier, le mélange obtenu à l'issue de l'étape a) présente une viscosité proche de celle de l'eau (10^{-3} Pa.s), soit bien inférieure à celle des pâtes alimentant habituellement les extrudeuses ce qui, au regard de l'enseignement de l'art antérieur, devrait poser des problèmes de mélange et de convoyage. Il convient en effet de définir les paramètres opératoires chimiques et technologiques conduisant, à partir du mélange préparé dans l'étape a), à une pâte (ou poudre humide) extrudable (viscosité pouvant aller jusqu'à 10^6 Pa.s), l'ensemble se faisant dans le temps imparti défini par le

procédé, ce dernier étant lui-même fonction des conditions choisies. Pour ce faire, la concentration des solutions de précurseurs sera notamment optimisée (accrue, par le biais du choix de précurseurs présentant des solubilités élevées, par ajustement de pH, chauffage éventuels ou encore ajout d'additifs permettant d'atteindre des viscosités compatibles avec l'utilisation d'une bi-vis). De même

5 l'option d'un ensemencement primaire constitue également une solution à cette difficulté. Ceci ne peut se faire que par la maîtrise parfaite de l'ensemble des réactions chimiques suivantes : 1) hydrolyse/condensation du réseau inorganique, 2) formation de micelles organiques de molécules (macromolécules) de tensioactif ou formation d'une phase organique continue (phénomène de séparation de phases organique/inorganique) et 3) interaction entre la fraction inorganiques et la

10 fraction organique. Les paramètres opératoires permettant un tel ajustement sont nombreux et différent en fonction des diverses étapes du procédé. Une première étape clef est la préparation du mélange de l'étape a) du procédé selon l'invention. Le choix des paramètres opératoires physico-chimiques (nature et concentration des précurseurs inorganiques, nature et concentration des tensioactifs (agents structurants de mésoporosité, voire de microporosité), T, t, P, pH, choix des solvants, etc.) va conduire à un premier système métastable dans lequel les espèces inorganiques

15 intermédiaires seront plus ou moins polymérisées et plus ou moins en interaction avec une phase organique, elle-même à divers degrés de formation (tensioactifs dilués, phases micellaires en cours de formation, formation d'une phase organique unique). Une deuxième étape clef est la transformation de cet état via le procédé d'extrusion réactive. Les paramètres clefs à contrôler sont alors la

20 température appliquée en entrée d'extrudeuse, puis le long de la bi-vis, le temps de séjour de la matière, le type profil de vis imposé et l'énergie ainsi apportée. En particulier, la température appliquée en entrée d'extrudeuse doit être telle qu'une évaporation des solvants est observée. Cette dernière conduit à une concentration des espèces présentes provoquant ou accélérant les réactions chimiques mentionnées ci-dessus à l'origine des propriétés du matériau inorganique poreux désiré.

25 Les mécanismes ainsi mis en jeu sont à rapprocher du mécanisme EISA (Evaporation Induced Self-Assembly) proposé pour la synthèse de solides inorganiques poreux où l'auto-assemblage coopératif entre les précurseurs inorganiques et les molécules ou macromolécules de tensioactif est induit par évaporation des solvants (C. Boissiere et al., *Advanced Materials*, 2011, 23,5,599), bien que les paramètres opératoires du procédé associé soient totalement différents. Parallèlement, la

30 concentration en matière sèche augmente jusqu'à former une pâte (ou poudre humide) qui sera malaxée et extrudée selon les conditions opératoires thermomécaniques définies tout au long du procédé. L'obtention d'un matériau inorganique poreux tel que défini dans la présente invention par extrusion réactive est donc le résultat d'une maîtrise combinée de phénomènes chimiques et thermomécaniques interdépendants.

35

Au moins un élément utilisé pour l'élaboration du mélange de l'étape a) du procédé de l'invention peut être introduit à n'importe quel moment et emplacement du processus d'extrusion réactive de ladite étape b), et ceci indépendamment de l'introduction de dudit mélange de ladite étape a), amputée dudit élément ajouté par ailleurs.

5

Après introduction dans l'extrudeuse, la combinaison de la formulation spécifique du mélange obtenu à l'étape a), de l'ajout éventuel d'additifs et des paramètres procédé appliqués conduit à une augmentation de la viscosité du milieu de synthèse, se traduisant par une augmentation du couple appliqué à la/les vis d'une valeur minimale de 0 N.m jusqu'à une valeur inférieure à 1000 N.m et de

10

préférence inférieure à 600 N.m.

La géométrie longitudinale de l'extrudeuse bi-vis fait qu'il est possible d'enchaîner, le long de celle-ci, des opérations unitaires telles que l'alimentation, le transport et l'évaporation de solvants, le mélange des réactifs, la réaction, la dévolatilisation, le pompage et la mise en forme. De plus, l'introduction d'autres éléments, comme des solvants de lavage par exemple, peut être réalisée via des trémies d'alimentation secondaires positionnées en aval de la trémie d'alimentation principale. Conséquemment, des zones de soutirage sont présentes pour l'évacuation de tous liquides excédentaires. Pour finir, un tel outil peut également fonctionner en atmosphère inerte via le balayage d'un gaz vecteur adapté (N_2 , Ar), permettant ainsi l'emploi de précurseurs se décomposant en

15

20

De même, des modules de malaxage adaptables constitutifs de chacune des deux vis co-rotatives utilisées permettent d'appliquer des conditions de malaxage à façon en fonction de la localisation de la matière dans le fourreau, ainsi que la longueur de la zone de malaxage avant extrusion. Les conditions opératoires de l'extrusion, telles que le profil de vis, le temps de séjour de la matière, la vitesse de rotation de vis seront fixées par l'Homme du Métier en fonction des caractéristiques finales souhaitées.

25

L'extrudeuse présente avantageusement un rapport L/D (longueur sur diamètre) compris entre 1 et 200, de manière préférée entre 2 et 120, et de manière très préférée entre 20 et 80. L'extrusion réactive peut être réalisée avantageusement avec les conditions suivantes :

30

- un profil de vis du type bis-vis co-rotative ou contra-rotative,
- un temps de séjour du mélange dans l'extrudeuse compris entre 0,1 minute et 120 minutes, de préférence inférieur à 30 min, et de manière préférée un temps de séjour moyen de

35

- 10 min,
- une vitesse de rotation des vis comprise entre 5 et 1500 tours par minute, de préférence entre 5 et 500 tours par minute et de manière préférée entre 50 et 200 tours/min.

A l'issue de l'étape b), un objet mis en forme est obtenu.

Étape c)

Conformément à l'étape c) dudit procédé de préparation, on procède au séchage desdits objets mis en forme, c'est-à-dire après qu'ils aient été extrudés par passage dans une filière. Ledit séchage peut être réalisé par toutes les techniques connues de l'Homme du métier. En particulier, ladite étape c) est réalisée par un passage à l'étuve à une température comprise entre 50 et 130°C. Dans le cas particulier de l'obtention d'un matériau inorganique comprenant des particules métalliques réduites ou sulfurées ou toutes autres particules sensibles à l'air à l'issue de l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, ladite étape de séchage est réalisée en atmosphère inerte.

Étape d)

Conformément à l'étape d) du procédé de préparation selon l'invention, au moins ledit tensioactif est éliminé pour l'obtention du matériau inorganique poreux mis en forme. Ladite étape d) est avantageusement réalisée par des procédés d'extraction chimique ou par traitement thermique et de préférence par calcination sous air dans une gamme de température de 130 à 1000°C et plus précisément dans une gamme de 300 à 600°C pendant une durée de 1 à 24 heures et de façon préférée pendant une durée de 2 à 12 heures. Dans le cas particulier de l'obtention d'un matériau inorganique comprenant des particules métalliques réduites ou sulfurées ou toutes autres particules sensibles à l'air à l'issue de l'étape b) du procédé de préparation selon l'invention, ladite étape d'élimination du tensioactif est réalisée via un traitement thermique adapté (conditions de réduction ou de sulfuration). De même, dans le cas particulier où au moins un précurseur des particules métalliques a été ajouté dans l'étape a) ou b) du procédé de préparation selon l'invention, ladite étape d'élimination du tensioactif peut être réalisée de façon à transformer simultanément au moins ledit précurseur en particules métalliques. Comme précédemment, en fonction de la phase métallique désirée (sous forme oxyde, réduite, sulfure, etc.), les conditions opératoires du traitement thermique seront adaptées. Pour finir, ladite étape d) d'élimination du tensioactif peut également conduire à l'élimination de l'agent structurant de microporosité, susceptible d'être employé lors de l'étape a) du procédé de préparation selon l'invention, ainsi qu'à l'élimination de tout élément organique introduit dans l'étape a) ou b). Dans le cas particulier où des précurseurs possédant une fraction organique ont été utilisés dans le but d'obtenir in fine des matériaux hybrides organique-inorganique (MHOI), l'étape d) du procédé de préparation selon l'invention est avantageusement réalisée par des procédés d'extraction chimique ou via des traitements thermiques adaptés afin de décomposer sélectivement le tensioactif organique sans modifier les groupements organiques du MHOI obtenu selon l'invention. Dans ce cas et de façon préférée, le tensioactif est éliminé par lavage à reflux dans un solvant organique comme l'éthanol.

Le procédé de préparation tel que décrit ci-dessus via les étapes a), b), c), et d), est appelé procédé principal de préparation selon l'invention.

5 Le matériau obtenu à l'issue de l'étape b) peut être post-traité par toutes les méthodes connues de l'homme du métier, telles que autoclavage, séchage, calcination, imprégnation.

En particulier, selon un premier mode de réalisation préféré du procédé principal utilisé selon l'invention, appelé procédé secondaire, on procède à la suite de ladite étape b) à une étape b1) consistant à pratiquer l'autoclavage des objets mis en forme obtenus à l'issue de la dite étape b).
10 Ladite étape b1) est réalisée lorsque des entités proto-zéolithiques sont ajoutées au cours de l'étape a) et/ou de l'étape b) et qu'une croissance d'entités zéolithiques à partir de ces entités proto-zéolithiques est désirée.

L'étape b1) consiste à placer lesdits objets mis en forme dans une enceinte fermée en présence d'un solvant à une température donnée de façon à travailler en pression autogène inhérente aux conditions
15 opératoires choisies. Le solvant utilisé est avantageusement un solvant polaire protique. De préférence le solvant utilisé est de l'eau. Le volume de solvant introduit est défini par rapport au volume de l'autoclave choisi, de la masse introduite et de la température de traitement. Ainsi le volume de solvant introduit est compris dans une gamme de 0,01 à 20% par rapport au volume de l'autoclave choisi, de préférence dans une gamme de 0,05 à 5% et de façon plus préférée dans une
20 gamme de 0,05 à 1%. La température d'autoclavage est comprise entre 50 et 200°C, de préférence comprise entre 60 et 170°C et de manière encore préférentielle comprise entre 60 et 120°C. Ce traitement permet, si besoin en fonction des propriétés finales désirées pour le matériau inorganique poreux, de réaliser la croissance d'entités zéolithiques dans les parois de la matrice à base d'oxyde(s).
25 L'autoclavage est maintenu sur une période de 1 à 96 heures et de préférence sur une période de 10 à 72 heures. Le séchage des particules après autoclavage de l'étape b1) dans l'étape c) est avantageusement réalisé par une mise à l'étuve à une température comprise entre 50 et 130°C.

Description du matériau inorganique poreux obtenu selon le procédé de l'invention

30 Ledit matériau mis en forme est constitué d'une matrice à base d'oxyde d'au moins un élément X choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'aluminium, le titane, le tungstène, le zirconium, le gallium, le germanium, l'étain, l'antimoine, le plomb, le vanadium, le fer, le bore, l'indium, le manganèse, le hafnium, le niobium, le tantale, l'yttrium, le cérium, le gadolinium, l'euprécium et le néodyme. De préférence, l'élément X est choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'aluminium, le
35 titane et le zirconium. De façon encore plus préférée, la dite matrice est constituée de silice, d'alumine ou d'aluminosilicate.

Ladite matrice est au moins mésoporeuse, c'est à dire qu'elle présente au moins des pores dont la taille varie entre 2 et 50 nm (définition selon l'IUPAC).

La mésoporosité rencontrée peut être également mésostructurée, c'est à dire que les pores sont
5 répartis de façon homogène et régulière au sein de la matrice (périodicité des pores) et présentent un diamètre uniforme compris entre 2 et 50 nm, de préférence compris entre 2 et 30 nm et de façon encore plus préférée compris entre 2 et 15 nm. L'organisation de la mésoporosité ainsi décrite conduit à une structuration de la matrice à base d'oxyde, laquelle peut être hexagonale (2D, 3D), vermiculaire ou cubique et de façon préférée vermiculaire. L'existence d'une telle structuration de la mésoporosité
10 est mise en évidence par réalisation d'une analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) aux bas angles, technique de caractérisation usuelle de l'Homme du métier permettant de mettre en évidence une mésoporosité "organisée".

Les parois à base d'oxyde d'au moins l'élément X constitutives de ladite matrice, c'est à dire la matière
15 située entre les mésopores définis tel que ci-dessus (mésopores organisés ou non), sont totalement amorphes, partiellement cristallisées ou totalement cristallisées. De préférence ladite matrice à base d'oxyde est totalement amorphe.

Dans le cas particulier où la matrice définie selon l'invention est à base d'oxydes de l'élément silicium
20 et d'un autre élément choisi parmi l'aluminium (formation d'aluminosilicate), le fer, le bore, l'indium, le gallium, de préférence l'aluminium, les parois peuvent être constituées intégralement d'entités proto-zéolithiques, intégralement d'entités zéolithiques ou bien d'un mélange d'entités proto-zéolithiques et d'entités zéolithiques.

Lesdites parois présentent une épaisseur comprise entre 1 et 60 nm, de préférence entre 1 et 30 nm
25 et de façon encore plus préférée entre 1 et 20 nm.

De façon additionnelle, le matériau inorganique obtenu selon l'invention peut présenter également une porosité de nature microporeuse (taille de pores comprise entre 0,2 et 2 nm) et/ou macroporeuse
30 (taille de pores supérieure à 50 nm). Dans ce cas, le matériau inorganique mis en forme obtenu selon l'invention présente une porosité dite "hiérarchisée", c'est à dire une porosité dont une partie des pores est au moins mésoporeuse, les pores restants étant microporeux et/ou macroporeux.

Dans le cas où, de plus, la mésoporosité est "structurée" (mésostructuration), la porosité est dite
35 hiérarchisée et organisée.

L'origine de la microporosité éventuellement observée est multiple. Celle-ci peut tout d'abord résulter de l'imbrication du tensioactif, utilisé lors de la préparation du matériau inorganique obtenu selon le

procédé de l'invention, avec la paroi de la matrice à base d'oxyde(s) d'au moins un élément X au niveau de l'interface organique-inorganique développée lors de l'élaboration dudit matériau inorganique. Par ailleurs, lors de l'élaboration d'un matériau inorganique à base d'une matrice mésoporeuse constituée d'entités proto-zéolithiques, zéolithiques ou d'un mélange des deux, la microporosité est majoritairement induite par lesdites entités. Pour finir, l'incorporation éventuelle de nanocristaux de zéolithes par piégeage de ces derniers dans la matrice mésoporeuse à base d'oxyde(s) d'au moins un élément X conduit à la présence d'une microporosité additionnelle (voir ci-dessous).

La formation de macroporosité est, quant à elle, favorisée lors de l'obtention de matériaux inorganiques via des mécanismes chimiques de séparation de phases organiques/inorganiques, déjà mentionnés. Les processus même de malaxage/extrusion mis en jeu lors du procédé selon l'invention peuvent également générer de la macroporosité, la présence plus ou moins importante de cette dernière pouvant être contrôlée par une connaissance fine des paramètres opératoires chimiques et technologiques.

Le matériau inorganique poreux obtenu selon l'invention présente avantageusement une surface spécifique comprise entre 50 et 1100 m²/g et de manière très avantageuse comprise entre 50 et 600 m²/g et de manière encore plus avantageuse entre 50 et 500 m²/g.

Ledit matériau obtenu selon le procédé de l'invention peut éventuellement contenir des nanocristaux zéolithiques, des cristaux zéolithiques et/ou des particules métalliques, piégés dans la matrice à base d'au moins un élément X.

Lesdits nanocristaux zéolithiques ou cristaux zéolithiques présentent une taille de pores comprise entre 0,2 et 2 nm, de préférence entre 0,2 et 1 nm et de manière très préférée entre 0,2 et 0,6 nm. Lesdits nanocristaux zéolithiques ou cristaux zéolithiques représentent avantageusement de 0,1 à 30% poids, de préférence de 0,1 à 20% poids et de manière très préférée de 0,1 à 10% poids du matériau inorganique obtenu selon l'invention. Les nanocristaux zéolithiques ont une taille maximale de 300 nm et de façon préférée ont une taille comprise entre 10 et 100 nm. Toute zéolithe et en particulier mais de façon non restrictive celles répertoriées dans "Atlas of zeolite framework types", 5th revised Edition, 2001, Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson peut être employée dans les nanocristaux zéolithiques présents dans le matériau inorganique obtenu selon l'invention. Les nanocristaux zéolithiques comprennent de préférence au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, Silicalite, Bêta, zéolithe A, Faujasite, Y, USY, VUSY, SDUSY, Mordénite, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, Ferriérite et EU-1. De manière très préférée, les nanocristaux zéolithiques comprennent au moins une zéolithe choisie parmi les zéolithes de type structural MFI, BEA, FAU, et LTA. Des nanocristaux de différentes

zéolithes et notamment de zéolithes de type structuraux différents peuvent être présents dans chacune des particules sphériques constituant le matériau selon l'invention. Les nanocristaux zéolithiques comprennent avantageusement au moins une zéolithe soit entièrement silicique soit contenant, outre du silicium, au moins un élément T choisi parmi l'aluminium, le fer, le bore, l'indium et le gallium, de préférence l'aluminium.

Ledit matériau obtenu selon le procédé de l'invention est mis en forme, c'est à dire que, lors de l'extrusion et sous l'effet de la pression des vis générée lors du malaxage, le produit de la réaction sort à travers une filière qui transmet sa forme au matériau.

Elles peuvent ainsi être, par exemple, de forme cylindrique, multilobée, cannelée ou à fentes. A l'issue du procédé de préparation du matériau selon l'invention, le matériau obtenu se présente sous forme d'extrudés (cylindres creux ou non, cylindres multilobés à 2, 3, 4 ou 5 lobes par exemple, cylindres torsadés). Cependant, il n'est pas exclu que lesdits matériaux obtenus soient ensuite, par exemple, introduits dans un équipement permettant d'arrondir leur surface, tel qu'un drageoir ou tout autre équipement permettant leur sphéronisation. L'obtention du produit sous forme de poudre ou d'agglomérats dans le cas d'une extrusion sans utilisation d'une filière est également considérée.

Techniques de caractérisation

Le matériau utilisé selon l'invention est caractérisé par plusieurs techniques d'analyses en fonction de ses propriétés finales et notamment par : diffraction des rayons X aux bas angles (DRX aux bas angles), par diffraction des rayons X aux grands angles (DRX), par volumétrie à l'azote (BET), par microscopie électronique en transmission (MET) éventuellement couplée à une analyse X, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par fluorescence X (FX). En fonction de leur nature, la présence des particules métalliques telles que décrites dans la présente description peut être mise en évidence par différentes techniques, en particulier par les spectroscopies Raman, UV-visible ou encore infrarouge. Des techniques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou encore la résonance paramagnétique électronique (RPE) peuvent aussi être utilisées selon les précurseurs employés.

Les techniques décrites pour caractériser les particules métalliques oxydes permettent également de caractériser les précurseurs desdites particules métalliques oxydes.

La technique de diffraction des rayons X aux bas angles (valeurs de l'angle 2θ comprises entre $0,5^\circ$ et 5°) permet de caractériser la périodicité à l'échelle nanométrique générée par la mésoporosité organisée de la matrice à base d'oxyde(s) lorsque celle-ci est dite mésostructurée. Dans l'exposé qui suit, l'analyse des rayons X est réalisée sur poudre avec un diffractomètre opérant en réflexion et équipé d'un monochromateur arrière en utilisant la radiation du cuivre (longueur d'onde de $1,5406 \text{ \AA}$).

Les pics habituellement observés sur les diffractogrammes correspondants à une valeur donnée de l'angle 2θ sont associés aux distances inter réticulaires $d_{(hkl)}$ caractéristiques de la symétrie structurale du matériau ((hkl) étant les indices de Miller du réseau réciproque) par la relation de Bragg : $2 d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$. Cette indexation permet alors la détermination des paramètres de maille (abc) du réseau direct, la valeur de ces paramètres étant fonction de la structure hexagonale, cubique, ou vermiculaire obtenue.

La technique de Diffraction des Rayons X aux grands angles (valeurs de l'angle 2θ comprises entre 6 et 100°) permet de caractériser un solide cristallisé défini par la répétition d'un motif unitaire ou maille élémentaire à l'échelle moléculaire. Elle suit le même principe physique que celui régissant la technique de diffraction des Rayons X aux bas angles. La technique DRX aux grands angles est donc utilisée pour analyser les matériaux utilisés selon l'invention car elle est tout particulièrement adaptée à la caractérisation structurale des particules métalliques pouvant être cristallisées et nanocristaux de zéolithes éventuellement piégés dans les parois de la matrice à base d'oxyde(s), de même qu'à la caractérisation structurale des entités zéolithiques éventuellement constitutives desdites parois.

La volumétrie à l'azote correspondant à l'adsorption physique de molécules d'azote dans la porosité du matériau inorganique obtenu selon l'invention via une augmentation progressive de la pression à température constante renseigne sur les caractéristiques texturales (diamètre de pores, volume poreux, surface spécifique) particulières du matériau utilisé selon l'invention. En particulier, elle permet d'accéder à la surface spécifique et à la distribution mésoporeuse du matériau. On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET (S_{BET} en m^2/g) déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER-EMMETT-TELLER décrite dans le périodique "*The Journal of American Society*", **1938**, 60, 309. La distribution poreuse représentative d'une population de mésopores centrée dans une gamme de 2 à 50 nm (classification IUPAC) est déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle BJH ainsi obtenue est décrite dans le périodique "*The Journal of American Society*", **1951**, 73, 373, écrit par E. P. Barrett, L. G. Joyner et P. P. Halenda. Dans l'exposé qui suit, le diamètre des mésopores ϕ de la matrice à base d'oxyde(s) correspond à la valeur du diamètre maximum lu sur la courbe de distribution de taille de pores obtenue à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme azote. De plus, l'allure de l'isotherme d'adsorption d'azote et de la boucle d'hystérésis peuvent renseigner sur la nature de la mésoporosité et sur la présence de la microporosité éventuelle du matériau inorganique obtenu selon l'invention. L'analyse quantitative de la microporosité du matériau inorganique obtenu selon l'invention est effectuée à partir des méthodes " t " (méthode de Lippens-De Boer, 1965) ou " α_s " (méthode proposée par Sing) qui correspondent à des transformées de l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans l'ouvrage "Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications" écrit par F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing, Academic Press, **1999**. Ces méthodes permettent d'accéder en particulier à la

valeur du volume microporeux caractéristique de la microporosité du matériau inorganique obtenu selon l'invention.

L'analyse porosimétrie au mercure correspond à l'intrusion d'un volume de mercure caractéristique de l'existence de mésopores et de macropores dans le matériau inorganique obtenu selon l'invention selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bars, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm, et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage "Technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation", page 1050, écrit par J. Charpin et B. Rasneur et les pores étant supposés de forme cylindrique. On fixe à 0,2 MPa la valeur à partir de laquelle le mercure remplit tous les vides intergranulaires, et on considère qu'au-delà le mercure pénètre dans les pores de l'alumine. Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total correspond à la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur l'échantillon moins la valeur du volume poreux total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).

Cette technique est parfaitement adaptée à l'analyse d'échantillons mésoporeux et macroporeux en complément de la technique d'analyse par volumétrie à l'azote décrite ci-dessus. En particulier, cette technique permet d'accéder à la valeur du volume mercure mésoporeux ($V_{\text{Hg m\acute{e}so}}$ en ml/g) défini comme étant le volume mercure adsorbé par l'ensemble des pores ayant un diamètre compris dans la gamme des mésopores à savoir compris entre 3,6 nm et 50 nm (valeur de la borne supérieure comme définie selon la norme IUPAC). De même, le volume mercure macroporeux ($V_{\text{Hg macro}}$ en ml/g) est défini comme étant le volume mercure adsorbé par l'ensemble des pores ayant un diamètre supérieur à 50 nm.

Dans le cas d'une matrice à base d'oxyde(s) mésostructurée, la différence entre la valeur du diamètre des mésopores ϕ et le paramètre de maille a défini par DRX aux bas angles comme décrit ci-dessus permet d'accéder à la grandeur e où $e = a - \phi$ et est caractéristique de l'épaisseur des parois de la matrice mésostructurée du matériau inorganique obtenu selon l'invention. Ledit paramètre de maille a est relié à la distance d de corrélation entre pores par un facteur géométrique caractéristique de la géométrie de la phase. Pour exemple, dans le cas d'une structure vermiculaire $e = d - \phi$.

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) est une technique également utilisée pour caractériser la structure de ces matériaux. Celle-ci permet la formation d'une image du solide étudié, les contrastes observés étant caractéristiques de l'organisation structurale éventuelle, de la texture ou bien de la morphologie de la matière constituant les extrudés du matériau inorganique obtenu selon l'invention, la résolution de la technique atteignant au maximum 1 nm. Cette technique permet également de visualiser les éventuelles particules métalliques piégées dans ladite matrice à

base d'oxyde(s), sous réserve que celles-ci aient une taille supérieure à la limite de détection, c'est à dire une taille supérieure à 1 nm, de même que les éventuels nanocristaux de zéolithes. Dans le cas où lesdites particules métalliques piégées dans ladite matrice à base d'oxyde(s) présentent une taille inférieure à 1 nm, un couplage avec une analyse élémentaire telle que l'EDX ou « energy dispersive X ray spectroscopy » selon le terme anglo-saxon permet de détecter la présence d'un élément métallique.

Les particules métalliques, telles que décrites dans la présente description sont en particulier caractérisées par spectroscopie Raman. Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre de type Raman dispersif équipé d'un laser de longueur d'onde excitatrice de 532 nm. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope équipé d'un objectif $\times 50$ longue distance de travail. La puissance du laser au niveau de l'échantillon est de l'ordre de 1 mW. Le signal Raman émis par l'échantillon est collecté par le même objectif et est dispersé à l'aide d'un réseau 1800 tr/min puis collecté par un détecteur CCD (charge coupled device ou dispositif à transfert de charges). La résolution spectrale obtenue est de l'ordre de 2 cm^{-1} . La zone spectrale enregistrée est comprise entre 300 et 1500 cm^{-1} . La durée d'acquisition a été fixée à 120 s pour chaque spectre Raman enregistré.

L'invention est illustrée au moyen des exemples suivants.

EXEMPLES

Dans les exemples qui suivent, la technique d'extrusion réactive utilisée est celle décrite ci-dessus dans l'exposé de l'invention : on utilise une extrudeuse bis-vis co-rotative LSM 30-34 (marque Leitritz avec $L/D = 34$ et $D = 34 \text{ mm}$). Le fourreau est divisé en 10 zones paramétrables en température. Le profil de vis utilisé est reporté Fig.1. Il est sans-contrefilet.

Exemple 1 (non-conforme à l'invention) : tentative de préparation d'un matériau inorganique mis en forme de type aluminosilicate mésostructuré amorphe (rapport molaire $\text{Si/Al} = 10$) sur la base de la formulation du mélange de l'exemple 2 du brevet FR2872151 qui conduit à la préparation d'un matériau aluminosilicate mésostructuré amorphe de même rapport par atomisation.

5,2 g de trichlorure d'aluminium sont ajoutés à une solution contenant 300 g d'éthanol, 147 ml d'eau, 0,36 ml d'HCl et 14 g de tensioactif P123. L'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante jusqu'à dissolution complète du précurseur aluminique. 40,9 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont alors additionnés. L'ensemble présente un pourcentage poids en matière sèche de 5,3%. Après une agitation de 18 heures à température ambiante, l'ensemble est introduite dans la trémie principale de l'extrudeuse à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 3 l/h. Le temps de résidence est de 5/6 minutes et la température est maintenue à 90°C . Le pourcentage de matière

sèche de la solution de départ n'étant pas suffisant, la phase d'évaporation induite par le procédé d'extrusion réactive ne permet pas la formation d'une pâte extrudable.

Exemple 2 (invention) : préparation d'un matériau inorganique mis en forme de type aluminosilicate mésostructuré amorphe, tel que le rapport molaire Si/Al = 10.

A une solution constituée de 109,1 g d'éthanol, de 317,9 g d'eau distillée et de 3,5 g d'HCl (solution à 37% poids) sont ajoutés 229,9 g de tensioactif P123. L'ensemble est laissé sous agitation à 40°C jusqu'à dissolution maximale du tensioactif. 751,4 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont alors ajoutés. Une fois que le mélange est homogène, 86,1 g de chlorure d'aluminium, hexahydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont alors introduits. L'ensemble présente un pourcentage poids en matière sèche de 31,0%. L'agitation est encore maintenue pendant quelques dizaines de minutes. Cette solution est ensuite introduite dans la trémie principale de l'extrudeuse à l'aide d'une pompe péristaltique un débit de 3 l/h. Le temps de résidence est de 5/6 minutes et la température est maintenue à 90°C. La pâte obtenue au cours du processus est alors extrudée via une filière 3 joncs de façon à obtenir des joncs de diamètre de 2 à 5 mm. Ceux-ci sont alors séchés 12 heures à l'étuve à 100°C puis calcinés sous air pendant 4 h à 550°C. Le solide est caractérisé par DRX aux bas angles, par volumétrie à l'azote et par FX. L'analyse par volumétrie à l'azote combinée à l'analyse par la méthode α_s conduit à une valeur du volume microporeux V_{micro} (N_2) de 0,06 ml/g, une valeur du volume mésoporeux $V_{\text{mésoporeux}}$ (N_2) de 0,71 ml/g et une surface spécifique du matériau final de $S = 582 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diamètre mésoporeux ϕ caractéristique de la matrice mésostructurée est de 6,4 nm. L'analyse DRX aux petits angles conduit à la visualisation d'un pic de corrélation à l'angle $2\theta = 0,9^\circ$, caractéristique d'une mésoporosité organisée caractérisée par une structure vermiculaire. La relation de Bragg $2d \cdot \sin(\theta) = 1,5406$ permet de calculer la distance d de corrélation entre les mésopores organisés du matériau, soit $d = 11 \text{ nm}$. L'épaisseur des parois du matériau mésostructuré définie par $e = d - \phi$ est donc de $e = 4,6 \text{ nm}$. Le rapport molaire Si/Al obtenu par FX est de 10.

Exemple 3 (invention) : préparation d'un matériau inorganique mis en forme de type silice mésostructurée amorphe.

A une solution constituée de 43,3 g d'éthanol, de 354,5 g d'eau distillée et de 3,5 g d'HCl (solution à 37% poids) sont ajoutés 44,5 g de tensioactif Brij58. L'ensemble est laissé sous agitation à 40°C jusqu'à dissolution maximale du tensioactif. 825,7 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont alors ajoutés. L'ensemble présente un pourcentage poids en matière sèche de 22,2%. L'agitation est encore maintenue pendant quelques dizaines de minutes. Cette solution est ensuite introduite dans la trémie principale de l'extrudeuse à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 3 l/h. Le temps de résidence est de 5/6 minutes et la température est maintenue à 90°C. La pâte obtenue au cours du processus est alors extrudée via une filière 3 joncs de façon à obtenir des joncs de diamètre de 2

à 5 mm. Ceux-ci sont alors séchés 12 heures à l'étuve à 100°C puis calcinés sous air pendant 4 h à 550°C. Le solide est caractérisé par DRX aux bas angles, par volumétrie à l'azote et par FX. L'analyse par volumétrie à l'azote combinée à l'analyse par la méthode α_s conduit à une valeur du volume microporeux V_{micro} (N2) de 0,04 ml/g, une valeur du volume mésoporeux $V_{\text{mésoporeux}}$ (N2) de 0,91 ml/g et une surface spécifique du matériau final de $S = 780 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diamètre mésoporeux ϕ caractéristique de la matrice mésostructurée est de 4,7 nm. L'analyse DRX aux petits angles conduit à la visualisation d'un pic de corrélation à l'angle $2\theta = 1,38^\circ$, caractéristique d'une mésoporosité organisée caractérisée par une structure vermiculaire. La relation de Bragg $2 d \cdot \sin(\theta) = 1,5406$ permet de calculer la distance d de corrélation entre les mésopores organisés du matériau, soit $d = 6,4 \text{ nm}$. L'épaisseur des parois du matériau mésostructuré définie par $e = d - \phi$ est donc de $e = 1,7 \text{ nm}$.

Exemple 4 (invention) : préparation d'un matériau mis en forme présentant des nanoparticules métalliques d'or à 0,1% poids du matériau final piégées dans une matrice silicique mésostructurée.

Une solution colloïdale de nanoparticules d'Au de diamètre moyen de l'ordre de 20 nm d'une concentration de 0,014 mol/l est préparée selon le protocole de la littérature de J. Turkevitch, P.C. Stevenson, J. Hillier, Discuss. Faraday Soc., 1951, 11, 55. En parallèle, à une solution constituée de 43,3 g d'éthanol, de 354,5 g d'eau distillée et de 3,5 g d'HCl (solution à 37% poids) sont ajoutés 44,5 g de tensioactif Brij58. L'ensemble est laissé sous agitation à 40°C jusqu'à dissolution maximale du tensioactif. 825,7 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont alors ajoutés. Pour finir, 86,4 ml de la solution colloïdale de nanoparticules d'or sont ajoutés. L'ensemble présente un pourcentage poids en matière sèche de 20,8%. L'agitation est encore maintenue pendant quelques dizaines de minutes. Cette solution est ensuite introduite dans la trémie principale de l'extrudeuse à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit de 3 l/h. Le temps de résidence est de 5/6 minutes et la température est maintenue à 90°C. La pâte obtenue au cours du processus est alors extrudée via une filière 3 joncs de façon à obtenir des joncs de diamètre de 2 à 5 mm. Ceux-ci sont alors séchés 12 heures à l'étuve à 100°C puis calcinés sous air pendant 4 h à 550°C. Le solide est caractérisé par DRX aux bas angles, par volumétrie à l'azote et par FX. L'analyse par volumétrie à l'azote combinée à l'analyse par la méthode α_s conduit à une valeur du volume microporeux V_{micro} (N2) de 0,04 ml/g, une valeur du volume mésoporeux $V_{\text{mésoporeux}}$ (N2) de 0,91 ml/g et une surface spécifique du matériau final de $S = 780 \text{ m}^2/\text{g}$. Le diamètre mésoporeux ϕ caractéristique de la matrice mésostructurée est de 4,7 nm. L'analyse DRX aux petits angles conduit à la visualisation d'un pic de corrélation à l'angle $2\theta = 1,38^\circ$, caractéristique d'une mésoporosité organisée caractérisée par une structure vermiculaire. La relation de Bragg $2 d \cdot \sin(\theta) = 1,5406$ permet de calculer la distance d de corrélation entre les mésopores organisés du matériau, soit $d = 6,4 \text{ nm}$. L'épaisseur des parois du matériau mésostructuré définie par $e = d - \phi$ est donc de $e = 1,7 \text{ nm}$. Les nanoparticules d'or d'une taille de 20 nm sont visibles par analyse MET.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation par extrusion réactive d'un matériau inorganique poreux mis en forme comprenant au moins les étapes suivantes :

5 a) la préparation d'un mélange comprenant au moins un précurseur liquide d'au moins l'élément X choisi dans le groupe constitué par le silicium, l'aluminium, le titane, le tungstène, le zirconium, le gallium, le germanium, l'étain, l'antimoine, le plomb, le vanadium, le fer, le bore, l'indium, le manganèse, le hafnium, le niobium, le tantale, l'yttrium, le cérium, le gadolinium, l'euporium et le néodyme, au moins un tensioactif

10 générateur de mésoporosité non ionique étant un copolymère bloc constitué de chaînes de poly(oxyde d'alkylène) et comprenant des nanocristaux de zéolithes ou des cristaux de zéolithes, de manière à ce que le pourcentage de matière sèche du mélange obtenu selon l'étape a) exprimé en % poids est au moins supérieur ou égal à 15% et au plus de 80%,

15 le pourcentage de matière sèche étant calculé à partir des éléments présents dans le mélange obtenu selon l'étape a) et étant égal à la somme des masses des éléments X sous leur forme oxyde, des masses des éléments appartenant au groupe des métaux de transition correspondant aux colonnes 3 à 12 du tableau périodique selon la classification de l'IUPAC, à la famille des métaux des terres rares lanthanides et actinides sous leur

20 forme oxyde et à leur plus haut degré d'oxydation dans le cas où ils sont présents, des masses des tensioactifs générateurs de porosité, le tout divisé par la masse du mélange obtenu selon l'étape a) ;

b) réaction dudit mélange obtenu à l'étape a) mis en œuvre dans une extrudeuse pour conduire à la formation d'objets mis en forme,

c) le séchage dudit objet mis en forme,

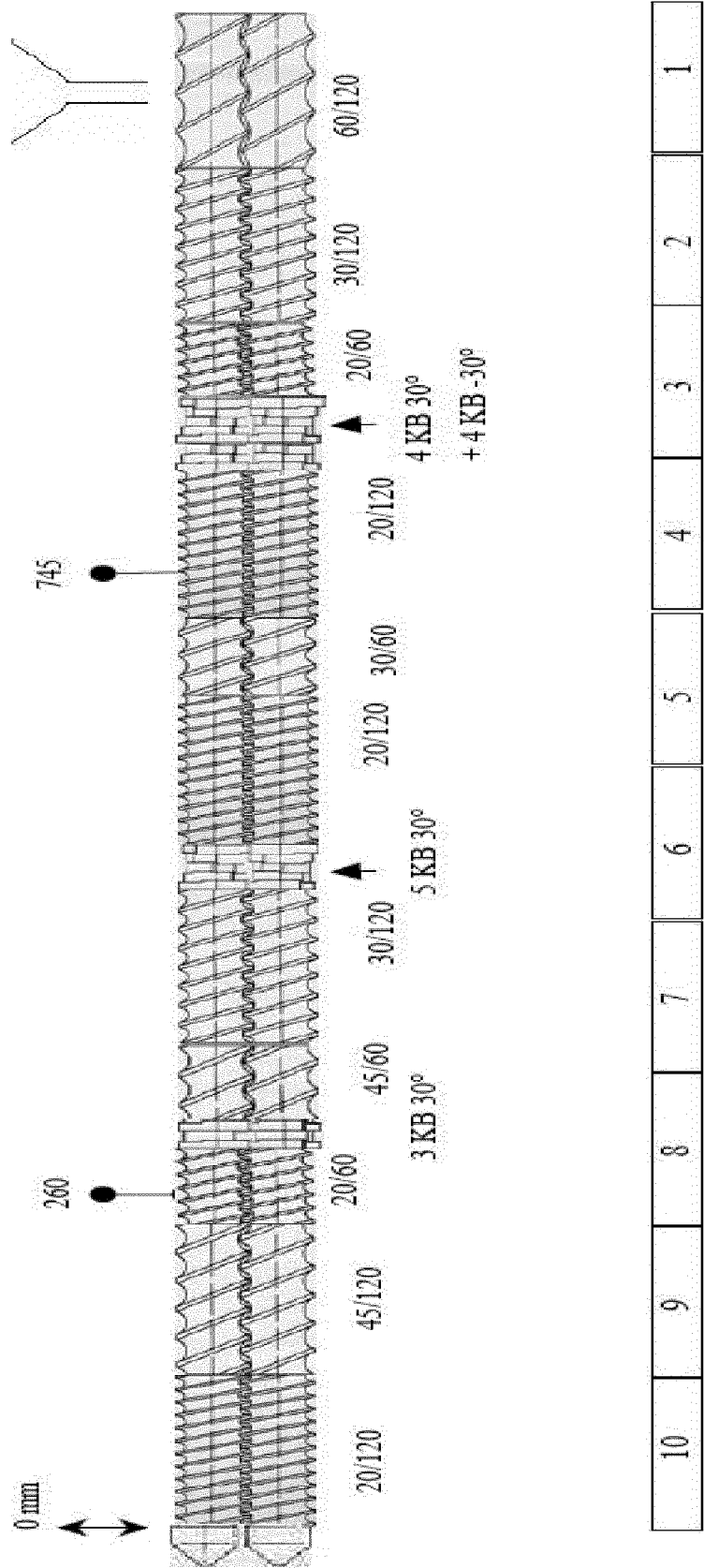
25 d) l'élimination d'au moins ledit tensioactif pour l'obtention dudit matériau inorganique poreux mis en forme.

2. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel le mélange préparé dans l'étape a) comprend des particules métalliques ou au moins un précurseur desdites particules
- 30 métalliques.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel on procède à la suite de ladite étape b) à une étape b1) consistant à pratiquer l'autoclavage des objets mis en forme obtenus lors de la dite étape b), dans une enceinte fermée en présence d'un solvant et sous pression autogène,
- 35 à une température comprise entre 50 et 200°C, sur une période de 1 à 96 h.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel on introduit des « additifs de formulation » en divers points de l'extrudeuse via l'emploi d'au moins un moyen d'alimentation secondaire, situé en aval du moyen d'alimentation principal et en amont de la filière d'extrusion, lesdits additifs pouvant être de composition minérale ou organique.
- 5
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel on introduit des particules métalliques ou au moins un précurseur desdites particules métalliques en divers points de l'extrudeuse via l'emploi d'au moins un moyen d'alimentation secondaire, situé en aval du moyen d'alimentation principal et en amont de la filière d'extrusion lors de l'étape b).
- 10
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel on introduit des nanocristaux de zéolithes ou des cristaux de zéolithes en divers points de l'extrudeuse via l'emploi d'au moins un moyen d'alimentation secondaire, situé en aval du moyen d'alimentation principal et en amont de la filière d'extrusion lors de l'étape b).
- 15
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel un agent structurant générateur de microporosité est ajouté au mélange selon l'étape a), ledit agent structurant générateur de microporosité étant ionique ou neutre.
- 20
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel l'extrudeuse présente un rapport longueur sur diamètre compris entre 1 et 200.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le temps de séjour du mélange dans l'extrudeuse est compris entre 0,1 et 120 min.

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J21/02 B01J21/06 B01J21/08 B01J21/12 B01J23/08
B01J23/10 B01J23/14 B01J23/20 B01J23/30 B01J23/34
B01J23/745 B01J23/52 B01J29/03 B01J29/04 B01J35/10

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)

B01J C01B B29C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 176 041 A1 (ICI LTD [GB]) 26 October 1973 (1973-10-26) the whole document	1-9
X	US 5 922 299 A (BRUINSMA PAUL J [US] ET AL) 13 July 1999 (1999-07-13) claims; examples 4,9 column 8, line 6 - line 9 column 8, line 26 - line 33	1-9
X	US 4 172 809 A (TRIKI ANDRE [FR]) 30 October 1979 (1979-10-30) column 2, line 8 - line 51 column 6, line 32 - line 33 examples; tables	1-9
	-/--	

☒ 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 application or patent 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

2 September 2015

Date of mailing of the international search report

18/09/2015

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

Besselmann, Sonja

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064880

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/255390 A1 (BOSCH MARCO [DE] ET AL) 16 October 2008 (2008-10-16) claim 1; examples paragraph [0027] - paragraph [0087] -----	1-9
X	US 6 207 101 B1 (BEALL DOUGLAS M [US] ET AL) 27 March 2001 (2001-03-27) column 10, line 42 - column 12, line 18 claims -----	1-9
X	US 2009/140452 A1 (DEROSA MICHAEL EDWARD [US] ET AL) 4 June 2009 (2009-06-04) paragraphs [0024], [0025], [0035], [0039], [0040] claims; examples -----	1-9
A	QIZHENG DOU ET AL: "Preparation of polypropylene/silica composites by in-situ sol-gel processing using hyperbranched polyethoxysiloxane", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 48, no. 1-2, 26 April 2008 (2008-04-26), pages 51-60, XP019646182, ISSN: 1573-4846, DOI: 10.1007/S10971-008-1735-Y abstract 2.2 Sample preparation -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064880

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2176041	A1	26-10-1973	AR 196434 A1 27-12-1973
			AT 344585 B 25-07-1978
			AU 5288873 A 05-09-1974
			BE 796484 A1 10-09-1973
			CH 592473 A5 31-10-1977
			CS 203055 B2 27-02-1981
			DD 102676 A5 20-12-1973
			DE 2313002 A1 31-10-1973
			DK 145973 B 02-05-1983
			FR 2176041 A1 26-10-1973
			GB 1425934 A 25-02-1976
			IE 38300 B1 15-02-1978
			IL 41676 A 30-04-1976
			IT 988608 B 30-04-1975
			JP S496007 A 19-01-1974
			JP S5537610 B2 29-09-1980
			NL 7303481 A 18-09-1973
			NO 137723 B 02-01-1978
			PL 83915 B1 28-02-1976
			SE 394272 B 20-06-1977
			US 3950478 A 13-04-1976
US 5922299	A	13-07-1999	AU 5461598 A 29-06-1998
			US RE40299 E1 06-05-2008
			US 5922299 A 13-07-1999
			WO 9824724 A1 11-06-1998
US 4172809	A	30-10-1979	AT 373855 B 27-02-1984
			AU 516100 B2 14-05-1981
			AU 3755478 A 03-01-1980
			BE 869347 A1 29-01-1979
			CA 1103896 A1 30-06-1981
			DE 2831815 A1 15-02-1979
			FR 2398540 A1 23-02-1979
			GB 2004493 A 04-04-1979
			IT 1097315 B 31-08-1985
			JP S5425907 A 27-02-1979
			NL 7807526 A 31-01-1979
			US 4172809 A 30-10-1979
			ZA 7803401 A 27-06-1979
US 2008255390	A1	16-10-2008	BR PI0616472 A2 25-12-2012
			ES 2394522 T3 01-02-2013
			JP 5114411 B2 09-01-2013
			JP 2009509903 A 12-03-2009
			KR 20080065989 A 15-07-2008
			US 2008255390 A1 16-10-2008
			WO 2007036478 A1 05-04-2007
US 6207101	B1	27-03-2001	AU 7083000 A 10-05-2001
			CN 1382084 A 27-11-2002
			EP 1226026 A2 31-07-2002
			JP 2003511335 A 25-03-2003
			US 6207101 B1 27-03-2001
			WO 0125284 A2 12-04-2001
			ZA 200201262 A 27-11-2002
US 2009140452	A1	04-06-2009	CN 101952222 A 19-01-2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064880

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2009140452 A1	04-06-2009
		WO 2009070242 A1	04-06-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/064880

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV.	B01J21/02	B01J21/06	B01J21/08	B01J21/12
	B01J23/10	B01J23/14	B01J23/20	B01J23/30
	B01J23/745	B01J23/52	B01J29/03	B01J29/04
				B01J23/08
				B01J23/34
				B01J35/10
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) B01J C01B B29C				
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, COMPENDEX, INSPEC				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
X	FR 2 176 041 A1 (ICI LTD [GB]) 26 octobre 1973 (1973-10-26) le document en entier			1-9
X	US 5 922 299 A (BRUINSMA PAUL J [US] ET AL) 13 juillet 1999 (1999-07-13) revendications; exemples 4,9 colonne 8, ligne 6 - ligne 9 colonne 8, ligne 26 - ligne 33			1-9
X	US 4 172 809 A (TRIKI ANDRE [FR]) 30 octobre 1979 (1979-10-30) colonne 2, ligne 8 - ligne 51 colonne 6, ligne 32 - ligne 33 exemples; tableaux			1-9
	----- -/-			
☒ 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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
2 septembre 2015			18/09/2015	
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 Besselmann, Sonja	

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	US 2008/255390 A1 (BOSCH MARCO [DE] ET AL) 16 octobre 2008 (2008-10-16) revendication 1; exemples alinéa [0027] - alinéa [0087] -----	1-9
X	US 6 207 101 B1 (BEALL DOUGLAS M [US] ET AL) 27 mars 2001 (2001-03-27) colonne 10, ligne 42 - colonne 12, ligne 18 revendications -----	1-9
X	US 2009/140452 A1 (DEROSA MICHAEL EDWARD [US] ET AL) 4 juin 2009 (2009-06-04) alinéas [0024], [0025], [0035], [0039], [0040] revendications; exemples -----	1-9
A	QIZHENG DOU ET AL: "Preparation of polypropylene/silica composites by in-situ sol-gel processing using hyperbranched polyethoxysiloxane", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 48, no. 1-2, 26 avril 2008 (2008-04-26), pages 51-60, XP019646182, ISSN: 1573-4846, DOI: 10.1007/S10971-008-1735-Y abrégé 2.2 Sample preparation -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/064880

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2176041	A1	26-10-1973	AR 196434 A1	27-12-1973
			AT 344585 B	25-07-1978
			AU 5288873 A	05-09-1974
			BE 796484 A1	10-09-1973
			CH 592473 A5	31-10-1977
			CS 203055 B2	27-02-1981
			DD 102676 A5	20-12-1973
			DE 2313002 A1	31-10-1973
			DK 145973 B	02-05-1983
			FR 2176041 A1	26-10-1973
			GB 1425934 A	25-02-1976
			IE 38300 B1	15-02-1978
			IL 41676 A	30-04-1976
			IT 988608 B	30-04-1975
			JP S496007 A	19-01-1974
			JP S5537610 B2	29-09-1980
			NL 7303481 A	18-09-1973
			NO 137723 B	02-01-1978
			PL 83915 B1	28-02-1976
			SE 394272 B	20-06-1977
			US 3950478 A	13-04-1976
US 5922299	A	13-07-1999	AU 5461598 A	29-06-1998
			US RE40299 E1	06-05-2008
			US 5922299 A	13-07-1999
			WO 9824724 A1	11-06-1998
US 4172809	A	30-10-1979	AT 373855 B	27-02-1984
			AU 516100 B2	14-05-1981
			AU 3755478 A	03-01-1980
			BE 869347 A1	29-01-1979
			CA 1103896 A1	30-06-1981
			DE 2831815 A1	15-02-1979
			FR 2398540 A1	23-02-1979
			GB 2004493 A	04-04-1979
			IT 1097315 B	31-08-1985
			JP S5425907 A	27-02-1979
			NL 7807526 A	31-01-1979
			US 4172809 A	30-10-1979
			ZA 7803401 A	27-06-1979
US 2008255390	A1	16-10-2008	BR PI0616472 A2	25-12-2012
			ES 2394522 T3	01-02-2013
			JP 5114411 B2	09-01-2013
			JP 2009509903 A	12-03-2009
			KR 20080065989 A	15-07-2008
			US 2008255390 A1	16-10-2008
			WO 2007036478 A1	05-04-2007
US 6207101	B1	27-03-2001	AU 7083000 A	10-05-2001
			CN 1382084 A	27-11-2002
			EP 1226026 A2	31-07-2002
			JP 2003511335 A	25-03-2003
			US 6207101 B1	27-03-2001
			WO 0125284 A2	12-04-2001
			ZA 200201262 A	27-11-2002
US 2009140452	A1	04-06-2009	CN 101952222 A	19-01-2011

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2015/064880

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de publication

US	2009140452	A1	04-06-2009
WO	2009070242	A1	04-06-2009