

(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
17 novembre 2005 (17.11.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/107941 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01J 21/04**,
27/12

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000929

(22) Date de dépôt international : 18 avril 2005 (18.04.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0404120 19 avril 2004 (19.04.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,
F-75016 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
FIGUERAS, François [FR/FR]; 4 rue Villon, F-69003
LYON (FR). **CLACENS, Jean-Marc** [FR/FR]; 4 rue A.
Bonnet, F-69006 LYON (FR). **GENUIT, Daisy** [FR/FR];
1 rue de Bourgogne - entrée 4, F-42300 ROANNE (FR).
BERGERET, Gérard [FR/FR]; 19bis rue du Docteur
Rebatel, F-69003 LYON (FR).

(74) Mandataires : **COLOMBET, Alain** etc.; CABINET
LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
CEDEX 09 (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

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

(54) Title: SOLID BASIC CATALYST BASED ON ALPHA-ALUMINA-SUPPORTED CSF

(54) Titre : CATALYSEUR BASIQUE SOLIDE A BASE DE CSF SUPPORTE SUR ALUMINE α

(57) Abstract: The invention relates to a solid basic catalyst comprising α -alumina-supported cesium fluoride CsF. The invention also relates to a method of preparing said catalyst and to the use thereof for the heterogeneous basic catalysis of chemical reactions which can be used, in particular, in fine chemistry, such as reactions comprising the transesterification of alkyl carbonate by alcohols, Michael addition reactions or Darzen or Claisen reactions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un catalyseur basique solide comprenant du fluorure de césium CsF supporté sur de l'alumine α . L'invention concerne également le procédé de préparation de ce catalyseur, ainsi que l'utilisation du catalyseur pour réaliser la catalyse basique hétérogène de réactions chimiques utiles en particulier en chimie fine, telles que, notamment, des réactions de transestérification de carbonate d'alkyles par des alcools, des réactions d'addition de Michaël ou des réactions de Darzens ou de Claisen.



WO 2005/107941 A1

Catalyseur basique solide à base de CsF supporté sur alumine α

La présente invention concerne un catalyseur basique solide, utile en particulier pour effectuer la catalyse de réactions de chimie fine.

5 Il existe en chimie fine de nombreuses réactions qui nécessitent la mise en œuvre de catalyseurs basiques, telles que, par exemple, les réactions de saponification, de transestérification, d'époxydation, d'aldolisation, de cétolisation, ou les réactions de Michaël, de Darzens ou de Claisen. Pour plus de détails à ce sujet, on pourra notamment se reporter à l'ouvrage. *Organic Chemistry,*
10 *reactions, mechanisms and structures*" de J.P. March, 3^{ème} édition, Wiley (1985).

Dans ces réactions, les catalyseurs basiques les plus couramment employés sont typiquement des bases liquides fortes telles que, par exemple, des solutions d'hydroxyde, d'hydrures ou d'alcools métalliques qui sont utilisées dans le cadre d'une catalyse homogène. Ces catalyseurs homogènes sont certes
15 efficaces, mais ils présentent un inconvénient majeur : leur utilisation au niveau industriel conduit à une production non négligeable d'effluents salins qui, du fait de leur impact sur l'environnement, nécessitent des traitements ultérieurs qui se traduisent notamment en termes d'augmentation du coût d'exploitation.

Pour éviter ce problème, on a développé au cours de ces dernières
20 années des catalyseurs basiques solides qui présentent l'avantage de ne pas conduire à la formation de sels. Parmi ces catalyseurs basiques solides proposés dans ce cadre, la plupart comprennent un support solide à la surface duquel sont déposées des espèces basiques, tels que des zéolites microporeuses imprégnées par des solutions alcalines, ou bien encore des supports à base
25 d'alumine imprégnés par des solutions de fluorure de potassium ou de nitrate de potassium.

Ces catalyseurs basiques solides se révèlent particulièrement intéressants et efficaces. En effet, outre le fait qu'ils permettent d'éviter la formation de sels décrite précédemment, ils présentent en général l'avantage de réduire voire
30 d'éviter la corrosion des réacteurs en cours de réaction du fait de la localisation de la basicité sur le support solide, ce qui améliore les conditions de sécurité. En

outre, en fin de réaction, du fait de leur caractère solide, ils sont facilement séparables des produits, ce qui se traduit par une réduction des coûts d'exploitation du procédé.

En outre, les catalyseurs solides hétérogènes de type précité présentent
5 en général des propriétés de catalyse basiques intéressantes, et ils sont utilisables à titre de catalyseurs basiques hétérogènes dans de nombreuses réactions de chimie fine, où ils conduisent le plus souvent à des rendements intéressants.

Cela étant, pour présenter une activité catalytique suffisante, la plupart des
10 catalyseurs basiques solides du type précité nécessitent, préalablement à leur mise en œuvre, un traitement thermique à haute température, typiquement à une température de l'ordre d'au moins 500° C, ce qui s'avère peu compatible avec les équipements usuellement disponibles dans des ateliers de chimie fine.

A contrario, les catalyseurs basiques solides qui ne nécessitent pas une
15 telle activation thermique à haute température présentent quant à eux, en règle générale, une activité catalytique plus réduite.

La présente invention vise à fournir des catalyseurs solides utiles pour la catalyse basique hétérogène d'une réaction de chimie fine qui ne nécessitent pas une étape d'activation à une température de l'ordre de 500° C préalablement à
20 son utilisation, et qui présentent néanmoins une activité catalytique au moins similaire, voire supérieure, à celle des catalyseurs basiques solides actuellement connus.

A cet effet, la présente invention a pour objet un catalyseur basique solide comprenant du fluorure de césium CsF supporté sur de l'alumine α , susceptible
25 d'être obtenu par traitement thermique d'une alumine α imprégnée par du CsF, à une température comprise entre 100 et 200° C sous pression atmosphérique, ledit catalyseur comprenant entre 0,1 et 10 millimole de fluorure de césium (CsF) par gramme de catalyseur.

Par "alumine α " on entend, au sens de la présente description une alumine
30 stable à une température supérieure à 1000° C, par opposition à une alumine γ ,

instable à une température de 1000° C ou plus. Une alumine α contient en général une proportion importante de phase cristalline, qui peut être mise en évidence par diffraction du matériau par des rayons X, le diagramme de diffraction présentant alors des pics de diffraction caractéristiques. En règle générale, une alumine α est essentiellement constituée par de l'alumine Al_2O_3 ,
5 sensiblement exempte de groupements hydroxylés. Ainsi, par exemple, une alumine α utile au sens de l'invention peut avantageusement être une alumine comprenant au moins 98% en masse, plus préférentiellement au moins 99% et encore plus avantageusement 99,9% en masse d'alumine Al_2O_3 , cette alumine
10 étant avantageusement exempte d'eau et de groupements hydroxylés.

A titre d'exemple d'alumine α particulièrement adaptée à titre de support des espèces CsF dans un catalyseur basique solide selon l'invention, on peut notamment citer l'alumine α commercialisée sous le nom de SPH 512 par la société Rhodia.

15 Un catalyseur selon l'invention comprend préférentiellement entre 0,5 et 5 mmol (millimole) de fluorure de césium par gramme de catalyseur. Typiquement, cette teneur en fluorure de césium est comprise entre 0,8 et 2 mmol par gramme, et elle est par exemple de l'ordre de 1 mmol par gramme.

Par ailleurs, un catalyseur basique solide selon la présente invention
20 comprend avantageusement entre 0,01 g et 1 g de césium par gramme de support alumine α . Il est généralement préférable que cette teneur en césium dans le catalyseur soit d'au moins 0,05 g par gramme de support alumine α , et plus avantageusement encore d'au moins 0,1 g par gramme de support alumine α . En règle générale, il n'est cependant pas nécessaire que cette teneur soit
25 supérieure à 0,5 g par gramme de support alumine α , et elle peut ainsi être, par exemple, comprise entre 0,08 et 0,3 g par gramme de support alumine α , cette teneur étant typiquement de l'ordre de 0,01 à 0,15 g, notamment entre 0,1 et 0,15 g, et par exemple aux alentours de 0,15 g de césium par gramme de support alumine α .

30 Notamment de façon à permettre une diffusion efficace des espèces chimiques à la surface du catalyseur, il est en général souhaitable que, dans un

catalyseur solide basique selon l'invention, la porosité soit la plus importante possible. A cet effet, on préfère en général que le catalyseur possède une surface spécifique d'au moins $1 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence supérieure à $2 \text{ m}^2/\text{g}$, et encore plus avantageusement supérieure ou égale à $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans le cas général, la surface spécifique d'un catalyseur selon l'invention est le plus souvent comprise entre 1 et 50 m^2 par gramme, avantageusement entre 2 et 40 m^2 par gramme, cette surface spécifique étant typiquement comprise entre 5 et $20 \text{ m}^2/\text{g}$, par exemple, de l'ordre de $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Un catalyseur basique solide comprenant du fluorure de césium CsF supporté sur de l'alumine α , tel que défini ci-dessus, s'avère particulièrement efficace pour réaliser la catalyse basique hétérogène de réactions chimiques. Dans ce cadre, il est toutefois nécessaire qu'au moment de son utilisation, le catalyseur soit sensiblement exempt d'eau, absorbée ou adsorbée. En effet, les travaux des inventeurs ont permis d'établir que la présence d'eau, notamment adsorbée, sur le catalyseur, induit un empoisonnement des sites catalytiques basiques du matériau, qui sont en général très peu nombreux sur le catalyseur. Les inventeurs ont ainsi mis en évidence que, le plus souvent, dans un catalyseur selon l'invention, il existe de l'ordre de $30 \text{ } \mu\text{mol}$ de sites catalytiques par gramme de catalyseur. Lors de son stockage, qui peut être réalisé à l'air libre, le catalyseur présente en général une teneur relativement importante en eau, notamment en eau sous forme adsorbée, qu'il est nécessaire d'éliminer lorsqu'on souhaite utiliser le catalyseur pour effectuer la catalyse basique d'une réaction chimique. Dans la suite de la présente description, on utilisera le terme de "catalyseur activé" ou "catalyseur sous sa forme activée" pour désigner un catalyseur où des sites de catalyse basique sont accessibles, le catalyseur étant sensiblement exempt d'eau, par opposition au "catalyseur sous sa forme activable", désignant un catalyseur où les sites de catalyse basique sont empoisonnés par de l'eau adsorbée. La présente invention vise aussi bien le catalyseur sous sa forme activé (forme sous laquelle le catalyseur est utilisé) que le catalyseur sous sa forme activable (forme sous laquelle le catalyseur est généralement stockée).

Selon un aspect particulier, la présente invention a également pour objet le procédé de préparation des catalyseurs basiques solides à base de fluorure de césium CsF supporté sur alumine α tels que définis précédemment.

Dans le cas le plus général, un catalyseur selon l'invention peut être
5 obtenu par un procédé comprenant une étape (A) consistant à effectuer le dépôt de fluorure de césium CsF sur une alumine α , suivie par une étape (B) consistant à éliminer l'eau adsorbée présente dans le solide à base de CsF déposé sur le support d'alumine α tel qu'obtenu à l'issue de l'étape (A).

Le dépôt du CsF sur l'alumine α est avantageusement effectué par
10 imprégnation de l'alumine α par une solution de CsF, ce qui permet notamment d'obtenir une dispersion optimale et homogène du CsF à la surface du support d'alumine α ;

De préférence, l'étape (A) du procédé de l'invention comprend les étapes consistant à :

- 15 - disperser des particules d'alumine α (présentant de préférence une surface spécifique comprise entre 2 et 50 m²/g, typiquement de l'ordre de 10 m²/g) au sein d'une solution aqueuse de CsF, cette solution aqueuse de CsF contenant en général entre 0,1 et 2 mmol de fluorure de césium par gramme de particules d'alumine α introduites, puis
- 20 - éliminer l'eau présente dans le milieu avantageusement sous dépression, par exemple sous vide de trompe à eau par évaporation (à une température généralement comprise entre 40 et 80°C, sous dépression) et/ou séchage (typiquement à une température comprise entre 90 et 110°C, sous dépression).

25 Ce mode de réalisation particulier permet notamment de contrôler la quantité exacte d'espèces CsF effectivement déposées sur le support d'alumine α (sensiblement toutes les espèces CsF introduites initialement dans la solution aqueuse se retrouvent *in fine* à la surface de l'alumine).

Quelles que soient ses conditions de mise en œuvre, l'étape (A) permet
30 d'obtenir un solide comprenant du fluorure de césium déposé sur de l'alumine α

qui contient de l'eau sous forme adsorbée (forme activable du catalyseur). Une élimination de cette eau adsorbée s'avère nécessaire pour libérer les sites catalytiques basiques actifs du catalyseur.

L'étape (B) du procédé permet la préparation de la forme activée d'un catalyseur basique solide à base de fluorure de césium CsF supporté sur alumine α tel que défini précédemment. Cette étape (B), dite d'«activation» du catalyseur, consiste à éliminer l'eau adsorbée présente dans le solide à base de CsF déposé sur le support d'alumine α tel qu'obtenu à l'issue de l'étape (A), de façon à libérer les sites catalytiques basiques mis en jeu dans la catalyse hétérogène. Elle est généralement effectuée en traitant thermiquement le solide à une température suffisante pour éliminer l'eau adsorbée. Dans la plupart des cas, l'étape (B) consiste à traiter thermiquement le solide issu de l'étape (A) à une température comprise entre 100 et 200°C à pression atmosphérique, cette température pouvant être inférieure si l'étape (B) est conduite sous dépression.

La température requise pour éliminer l'eau adsorbée dans le solide peut varier en une certaine mesure en fonction de la nature de l'alumine α et de la quantité de fluorure de césium utilisée. Il est cependant très aisé d'établir pour un catalyseur solide donné obtenu à l'issue de l'étape (A) la température nécessaire pour réaliser une désorption de l'eau. Cette température de désorption peut être établie par une analyse thermique, notamment de type DTG (thermo-gravimétrie différentielle), en analysant les gaz produits lorsqu'on augmente la température de l'environnement du catalyseur, par exemple par un système analytique de type couplage DTG-SM (chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse). Lorsqu'on effectue une telle analyse, on observe pour un catalyseur obtenu à l'issue de l'étape (A) une température pour laquelle le catalyseur perd une quantité importante d'eau. La température en question est la température seuil au-delà de laquelle on peut réaliser la désorption de l'eau contenue dans le catalyseur.

Dans le cas plus général, une désorption de l'eau contenue dans le catalyseur peut être obtenue en traitant le catalyseur à une température de 200°C, et, le plus souvent, un traitement thermique à une température de 180° C, voire 150° C, est amplement suffisante. Ainsi, typiquement, pour activer un

catalyseur selon l'invention, c'est-à-dire pour désorber l'eau qu'il contient, et libérer les sites catalytiques basiques, l'étape (B) consiste avantageusement à traiter le solide issu de l'étape (A) à une température comprise entre 100 et 150° C, typiquement une température de 110 à 140° C. ainsi, dans la plupart des cas, une température de l'ordre de 120°C s'avère particulièrement bien adapté. Il est des compétences de l'homme du métier d'adapter la durée du traitement de ladite température pour désorber le plus complètement possible l'eau présente dans le catalyseur.

La température d'activation particulièrement basse des catalyseurs de l'invention, inférieure à 200° C dans le cas le plus général, et typiquement de l'ordre de 100 à 150°C, constitue un avantage majeur du catalyseur de l'invention par rapport aux catalyseurs de l'état de la technique.

En effet, la plupart des catalyseurs basiques connus nécessitent avant leur emploi une activation de leur site catalytique à une température largement supérieure à 400° C, typiquement comprise entre 500 et 600° C. Tel est en particulier le cas d'un catalyseur supporté de type fluorure de potassium déposé sur un support de type alumine γ . Cette température d'activation particulièrement importante est essentiellement due au fait que, préalablement à leur mise en œuvre, les catalyseurs de l'état de la technique nécessitent pour la plupart une décarbonatation de leurs espèces actives, ce qui implique des températures de l'ordre d'au moins 500°C. En effet, pour la plupart, les catalyseurs de l'état de la technique sont sensibles à une carbonatation à l'air.

De façon surprenante, les propriétés catalytiques du catalyseur de la présente invention ne sont pas affectées par le phénomène de carbonatation à l'air libre. A ce sujet, une analyse du catalyseur de l'invention réalisée par les inventeurs a certes permis de mettre en évidence qu'un tel catalyseur contient des espèces carbonatées telles que CsHCO_3 et Cs_2CO_3 à côté d'espèces CsF , et qu'il est possible, en traitant thermiquement le matériau à des températures de l'ordre de 400° C, d'éliminer ces espèces carbonatées. Néanmoins, les travaux des inventeurs ont permis d'établir qu'une élimination de ces espèces carbonatées n'induit pas une amélioration des propriétés catalytiques du catalyseur. En d'autres termes, il ressort que, contrairement à ce qui est observé

dans la plupart des autres catalyseurs basiques solides, dans un catalyseur selon l'invention, la présence d'espèces carbonatées ne nuit pas aux propriétés catalytiques du matériau.

Le catalyseur de l'invention, sous sa forme activé, en particulier lorsqu'il
5 est préparé selon le procédé tel que défini précédemment, s'avère particulièrement utile pour réaliser la catalyse basique de réactions chimiques diverses telles qu'en particulier les réactions de saponification, d'époxydation, d'aldolisation, de cétolisation, des condensations de Knoevenagel. De façon plus spécifique, le catalyseur de la présente invention, sous sa forme activé, s'avère
10 particulièrement avantageux pour catalyser une réaction de transestérification de carbonate ou pour réaliser des réactions d'addition de Michaël.

Dans ce cadre, selon un aspect particulier, la présente invention concerne l'utilisation des catalyseurs de type CsF supporté sur alumine α tels que définis précédemment, en particulier sous leur forme activée, pour réaliser la catalyse
15 basique de réaction de transestérification de carbonates par des alcools. Par transestérification de carbonates par des alcools, on entend une réaction répondant à l'équation-bilan (I) suivante :



dans laquelle :

20 - R^1 et R^2 , représentent des groupes alkyle identiques ou différents, avantageusement identiques, comprenant en général de 2 à 18 atomes de carbone et, par exemple, de 2 à 8 atomes de carbone, R^1 et R^2 étant typiquement des groupements méthyle, éthyle, butyle ou propyle, de préférence identiques ; et

25 - R^3 représente un groupement hydrocarboné aliphatique ou aromatique comprenant éventuellement un ou plusieurs cycles ou hétérocycles et comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, en particulier des atomes d'oxygène ou de soufre, ledit groupement comprenant en général de 2 à 40 atomes de carbone, et typiquement de 3 à 18 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, le groupement R^3 peut également comprendre un groupement OH, auquel cas le composé R^3OH est un diol.

En particulier, l'invention a pour objet des réactions de transestérification
5 répondant à l'équation-bilan (I), dans lesquelles le composé $R^1-O-COOR^2$ est le diéthylcarbonate dans lequel R^1 et R^2 représentent chacun un groupement $-C_2H_5$.

L'utilisation du catalyseur de la présente invention pour catalyser de telles réactions de transestérification conduit à des rendements quantitatifs avec des vitesses de réaction bien supérieure à celles obtenues avec les catalyseurs
10 basiques connus de l'état de la technique. En particulier, le catalyseur de la présente invention présente une activité catalytique accrue par rapport à des catalyseurs de type fluorure de potassium déposé sur alumine α , en particulier en termes de vitesse de réaction. Dans ce cadre, les travaux réalisés par les inventeurs ont en outre permis d'établir que le catalyseur de l'invention présente
15 un turnover (à savoir un nombre de cycles catalytiques par centre métallique) très élevé, généralement d'au moins 50 mole par mole de césium présente dans le catalyseur, ce turnover étant généralement supérieur à 60 mole par mole de césium.

En outre, il s'avère que le catalyseur de la présente invention permet de
20 réaliser la réaction (I) en s'affranchissant de la présence de solvant, et ce tout particulièrement lorsque le carbonate de départ $R^1-O-COOR^2$ est le diéthylcarbonate. En effet, lorsqu'on utilise un catalyseur de type fluorure de césium supporté sur alumine α pour catalyser la réaction (I), le carbonate $R^1-O-COOR^2$ peut être utilisé en excès stoechiométrique, ce composé assurant
25 alors lui-même le rôle de solvant. Cette possibilité de s'affranchir de la présence d'un solvant, constitue un avantage certain par rapport à la plupart des catalyseurs basiques utilisés dans l'état de la technique qui nécessitent l'utilisation de solvants ou co-solvants non compatibles avec les exigences actuelles en termes de protection de l'environnement.

30 Par ailleurs, l'utilisation du catalyseur de la présente invention permet surtout, par rapport aux catalyseurs connus de l'état de la technique,

d'augmenter de façon drastique la vitesse de la réaction, et permet ainsi d'obtenir des temps de réaction bien inférieurs à ceux obtenus pour les meilleurs catalyseurs basiques actuellement proposés pour la catalyse de la réaction de transestérification de carbonates tels que le diéthylcarbonate, par différents alcools ou diols. Dans ce cadre, les temps de réaction obtenus par mise en œuvre du catalyseur de l'invention sont étonnamment faibles par rapport aux temps de réaction généralement requis en utilisant les catalyseurs basiques solides de l'état de la technique.

10 Selon un autre aspect particulier, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un catalyseur selon la présente invention, en particulier sous sa forme activée, pour catalyser une réaction d'addition de Michaël. Dans ce cadre, l'invention concerne plus particulièrement l'utilisation du catalyseur selon l'invention, pour réaliser une addition de Michaël d'une cyclohexène-1-one sur
15 des nitroalcane tels que le nitroéthane.

La réaction de Michaël consiste, dans le cas général, en une condensation d'un accepteur et d'un donneur, et dans la plupart des cas, la catalyse basique hétérogène de cette réaction implique la mise en œuvre d'un excès d'un des deux composés pour obtenir un rendement quantitatif. Or, contre toute
20 attente, la mise en œuvre du catalyseur selon l'invention permet de réaliser la condensation avec un mélange équimolaire de réactifs, et avec un rendement très élevé, ce qui permet d'éviter une étape supplémentaire de séparation et de recyclage de réactifs qui n'ont pas réagi, ce qui se traduit notamment par une diminution des coûts du procédé.

25 De plus, par rapport aux catalyseurs basiques proposés dans l'état de la technique pour effectuer la réaction de Michaël, le catalyseur de la présente invention permet d'effectuer la réaction à une température modérée, à savoir à une température inférieure à 100° C, et généralement inférieure à 80° C, voire à 60° C, cette température étant typiquement de l'ordre de 50° C.

30 De plus, comme dans le cas de la réaction de transestérification de carbonate décrite précédemment, l'utilisation du catalyseur de l'invention dans la réaction de Michaël permet d'obtenir une vitesse de réaction particulièrement

élevée par rapport aux vitesses de réaction observées avec les catalyseurs basiques proposés pour effectuer la réaction de Michaël dans l'état de la technique. Cette vitesse de réaction étonnamment élevée est particulièrement surprenante au vu des résultats généralement obtenus pour les autres catalyseurs basiques actuellement connus.

Le catalyseur basique de l'invention peut être en outre avantageusement utilisé pour catalyser des réactions particulières dans lesquelles d'autres catalyseurs basiques s'avèrent inopérants ou très peu efficaces. Dans ce cadre, le catalyseur de l'invention s'avère en particulier intéressant pour catalyser des réactions de Darzens ou de Claisen. L'utilisation de catalyseur selon l'invention pour catalyser des réactions de ce type constitue un autre objet particulier de la présente invention.

Quelle que soit son utilisation, le catalyseur de l'invention est généralement utilisé à raison de 0,01 g à 0,5 g par mmol de réactif dans la réaction catalysée (le « réactif » auquel il est fait référence ici désigne l'alcool R^3OH dans le cas de la réaction de transestérification (I) et l'accepteur ou le donneur dans la réaction de Michaël). En général, il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre plus de 0,4 g de catalyseur, voire plus de 0,3 g de catalyseur par mmol de substrat mis en œuvre dans la réaction. Ainsi, typiquement, le catalyseur de la présente invention peut être utilisé à raison de 0,05 à 0,15 g par mmol de réactif dans la réaction catalysée et est typiquement utilisé en une quantité de l'ordre de 0,1 g par mmol de réactif dans la réaction catalysée.

Par ailleurs, il est en général nécessaire, notamment pour éviter l'empoisonnement du catalyseur par l'eau atmosphérique, de conduire les réactions catalysées par le catalyseur de l'invention sous une atmosphère de gaz sec, de préférence sous une atmosphère de gaz inerte tel que l'azote ou l'argon.

Quelle que soit la réaction dans laquelle ils sont mis en œuvre, les catalyseurs basiques solides de la présente invention présentent l'intérêt de pouvoir être recyclés à l'issue de leur mise en œuvre à titre de catalyseur. A ce sujet, les travaux des inventeurs ont permis de mettre en évidence que, contrairement à d'autres catalyseurs imprégnés connus de l'état de la technique, les catalyseurs de type CsF supporté sur alumine α ne conduisent pas à une

perte progressive des espèces CsF supportées vers le milieu réactionnel au cours du temps. Cette propriété du catalyseur permet en outre de ne pas conduire à une pollution du milieu réactionnel.

Le seul obstacle mineur pouvant se présenter dans le cadre du recyclage du catalyseur basique de la présente invention, est la présence de traces d'eau dans certains milieux réactionnels. En effet, ces traces d'eau sont susceptibles d'induire une pollution des sites catalytiques basiques du catalyseur de l'invention. Dans le cas où le milieu réactionnel mis en œuvre contient des traces d'eau en une quantité suffisante pour empoisonner totalement le catalyseur, le catalyseur peut néanmoins être recyclé, sous réserve d'une réactivation du catalyseur avant la mise en œuvre dans un nouveau cycle catalytique, cette réactivation étant aisément mise en œuvre en traitant le catalyseur à sa température d'activation, telle que défini dans le cadre de l'étape B du procédé de préparation du catalyseur ci-dessus. Cette température d'activation est de l'ordre de 100 à 200° C et généralement inférieure à 150° C (typiquement de l'ordre de 120° C). Un traitement à une telle température peut facilement être effectué en plaçant le catalyseur en étuve préalablement à sa mise en œuvre dans un nouveau cycle catalytique.

Au vu des différents éléments exposés dans la présente description, il ressort donc que, de façon générale, un catalyseur selon la présente invention présente de nombreux avantages, et en particulier :

- une très grande facilité de préparation, avec notamment une température d'activation aisément obtenue par un traitement en étuve compatible avec des équipements généralement disponibles dans les laboratoires ou ateliers de chimie fine ;
- des propriétés catalytiques particulièrement intéressantes, se traduisant notamment par l'obtention de vitesses de réaction extrêmement élevées avec des rendements quantitatifs, particulièrement surprenants au vu des résultats généralement obtenus avec les autres catalyseurs basiques solides actuellement connus.

Compte tenu de ces avantages, le catalyseur de la présente invention se révèle être un catalyseur hétérogène particulièrement intéressant, susceptible de se substituer de façon tout à fait avantageuse aux catalyseurs basiques solides de l'état de la technique.

5

Différentes caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de façon encore plus nette au vu des exemples illustratifs donnés ci-après.

10

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur selon l'invention.

Un catalyseur constitué de fluorure de césium CsF déposé sur un support d'alumine α a été réalisé dans les conditions suivantes.

15 15 grammes d'alumine α (alumine SPH 512 commercialisée par la société Rhodia de surface spécifique égale à 10,5 m²/g) sous la forme d'une fine poudre, ont été ajoutés à une solution constituée de 150 ml d'eau contenant 15 mmol de fluorure de césium CsF (CsF commercialisé par la société Aldrich).

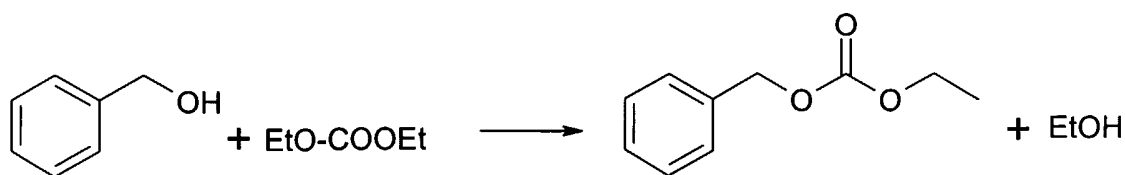
Le milieu ainsi obtenu a été placé à 50° C, et on a laissé l'eau s'évaporer. Le solide obtenu a ensuite été séché à 120° C (393 K) pendant 4 heures, de façon à éliminer l'eau adsorbée présente dans le matériau. On a ainsi obtenu un
20 catalyseur activé sensiblement exempt d'eau, sous sa forme activée.

Ce catalyseur sous forme activée a été utilisé dans les exemples 2 à 7 ci-après.

25 **Exemple 2 : Catalyse basique de la réaction de transestérification du diéthylcarbonate (EtO-COOEt, où Et = C₂H₅) par le phényléthanol.**

Le catalyseur de l'exemple 1 a été utilisé pour catalyser la réaction de transestérification suivante :

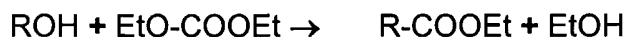
14



Dans un ballon tricol à fond rond équipé d'un réfrigérant, on a introduit 33 mmol de diéthylcarbonate et 2 mmol de 1-phényléthanol. On a ajouté à ce milieu
5 100 mg du catalyseur de l'exemple 1 sous sa forme activée (venant juste d'être traité pendant 4 heures à 120° C). On a porté le milieu à une température de 130° C sous atmosphère d'azote et on a observé l'évolution de la réaction, par chromatographie en couche mince (Eluant : éthylacétate/hexane 1:10). La réaction a été achevée au bout de 45 minutes. Le mélange réactionnel a alors
10 été filtré et le catalyseur a été lavé par deux fois 2,5 ml de diéthylcarbonate pour entraîner le produit ayant adhéré à la surface du catalyseur. Le filtrat obtenu a été concentré sous pression réduite et on a analysé les produits obtenus par RMN ¹H. La structure et la pureté du produit ont ensuite été contrôlées par une analyse CG-SM. L'analyse RMN, confirmée par l'analyse CG-SM, montre que la totalité
15 du 1-phényléthanol a été convertie en l'ester correspondant (rendement de 100%).

Exemple 3 : Autre transestérification catalysée par un catalyseur CsF supporté par de l'alumine α.

20 Dans les conditions de l'exemple 1 (réaction de 2 mmoles d'alcool avec 33 mmoles de diéthylcarbonate en présence de 0,1 g de catalyseur sous atmosphère d'azote, à 130° C), on a réalisé la transestérification d'autres alcools que le 1-phényléthanol, selon la réaction globale suivante :



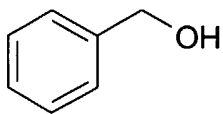
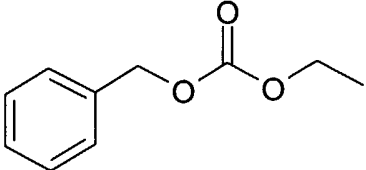
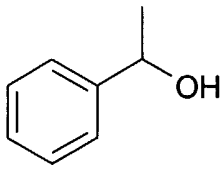
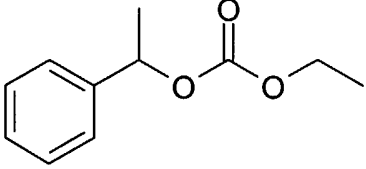
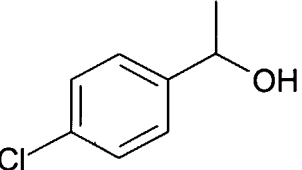
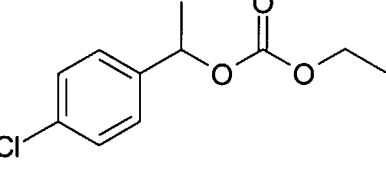
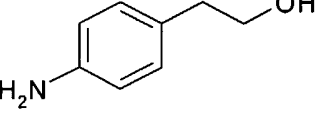
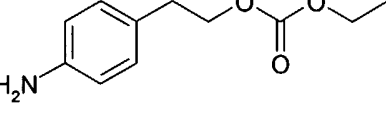
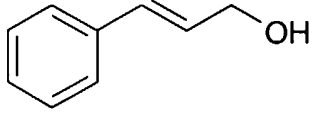
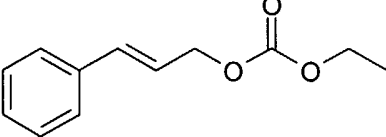
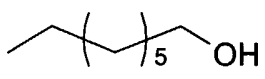
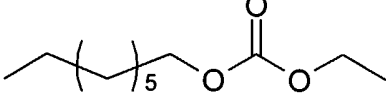
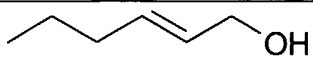
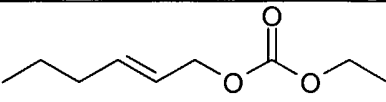
25 où ROH désigne un alcool autre que l'éthanol.

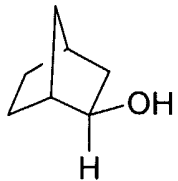
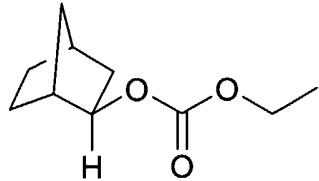
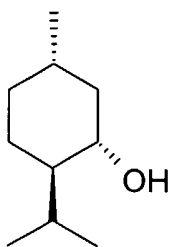
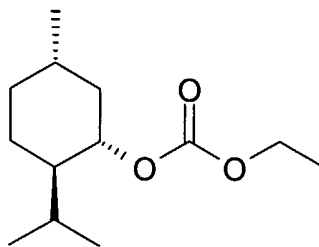
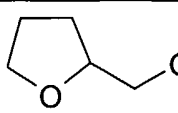
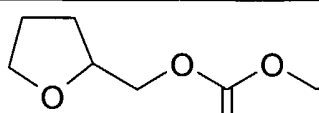
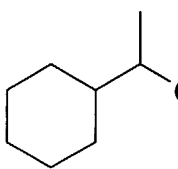
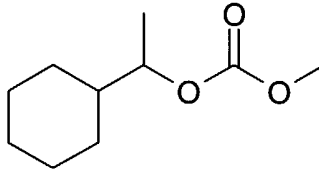
Les résultats obtenus avec différents alcools sont reportés dans le Tableau 1 ci-après.

TABLEAU 1

**Temps de réaction et rendements obtenus pour la transestérification
du diéthylcarbonate par des alcools catalysés par un catalyseur
selon l'invention**

5

Alcool	Temps de réaction (min)	Produit	Rendement (*)
	30		98
	20		99
	25		98
	20		98
	20		98
	15		96
	20		97

	15		99
	40		99
	30		99
	45		98

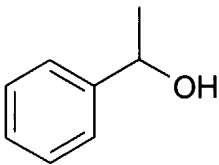
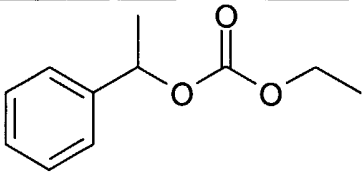
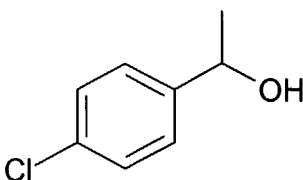
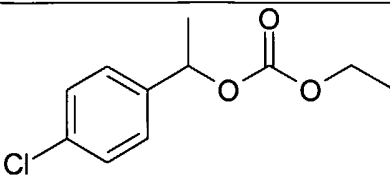
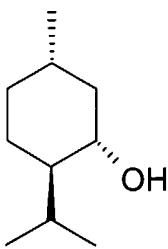
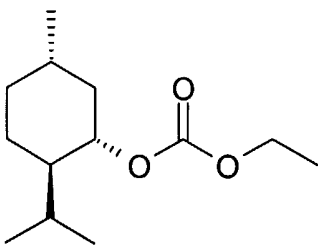
(*) = rendement calculé après isolation du produit.

Exemple 4 : Possibilité de recyclage du catalyseur

5 Dans le protocole des exemples 2 et 3, on récupère, à l'issue de la réaction, d'une part le filtrat contenant le produit, d'autre part, le catalyseur. Le catalyseur ainsi récupéré sur le filtre peut être utilisé dans un nouveau cycle catalytique.

10 Pour illustrer cette possibilité, plusieurs cycles catalytiques ont été effectués dans les conditions de l'exemple 1, en récupérant le catalyseur à l'issue de chaque cycle et en le réutilisant à titre de catalyseur dans un ou plusieurs cycle(s) ultérieur(s). Les résultats obtenus pour différents alcools sont reportés dans le Tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Alcool	Produit	Temps de réaction (min)	Rendement (*)
		1 ^{er} cycle : 20 2 ^e cycle : 30 3 ^e cycle : 90	99 98 82
		1 ^{er} cycle : 25 2 ^e cycle : 60	98 97
		1 ^{er} cycle : 40 2 ^e cycle : 45	99 97

5

(*) rendement après isolation du produit.

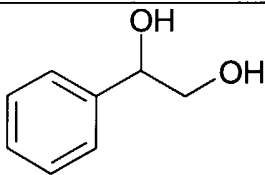
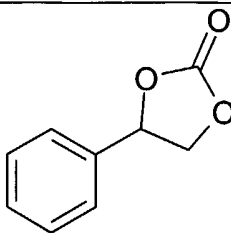
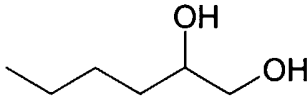
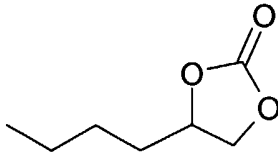
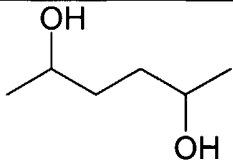
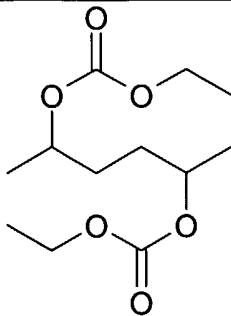
Il ressort de ces résultats que le catalyseur de l'invention peut être réutilisé à l'issue d'une première réaction. Il ressort néanmoins que le temps de réaction obtenu avec un catalyseur recyclé peut être accru par rapport au cycle précédent. Dans cet exemple, l'augmentation du temps de réaction semble provenir du fait que le milieu réactionnel contient des traces d'eau susceptibles d'empoisonner le catalyseur d'adsorbant à la surface. Dans le cas où le catalyseur est ainsi empoisonné par des traces d'eau, il est toutefois aisé de le réactiver avant de l'engager dans des cycles catalytiques, en le traitant à nouveau à 120° C de façon à éliminer l'eau adsorbée.

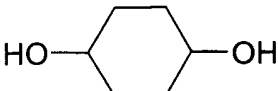
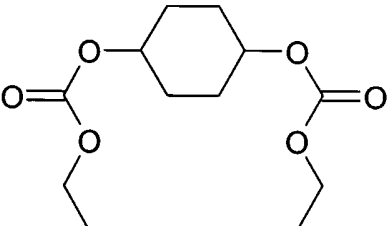
15

Exemple 5 : Catalyse basique de la réaction de transestérification du diéthylcarbonate par des diols.

- 5 Dans les mêmes conditions expérimentales que dans les exemples 2 et 3, on a réalisé des réactions de transestérification du diéthylcarbonate par différents diols. Les conditions utilisées sont les mêmes que dans les exemples 2 et 3 (réaction de 2 mmol de diol avec 33 mmol de diéthylcarbonate en présence de 0,1 g de catalyseur sous atmosphère d'azote à 130° C). Les produits, temps de
- 10 réaction et rendements obtenus sont reportés dans le Tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

Alcool	Temps de réaction (min)	Produit	Rendement (*)
	25		98
	20		97
	45		98

	30		97
---	----	--	----

(*) rendement après isolation du produit.

Exemple 6 : Comparaison des propriétés catalytiques de CsF/ α -Al₂O₃ et d'autres catalyseurs basiques.

De façon à illustrer les propriétés catalytiques particulièrement intéressantes du catalyseur de l'invention par rapport à celles des catalyseurs de l'état de la technique, on a réalisé la réaction de l'exemple 2 en utilisant différents types de catalyseurs, autres que le catalyseur de l'invention.

Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 4 ci-après, d'où il ressort que la meilleure activité catalytique observée est obtenue avec le catalyseur selon l'invention (rendement de 100% et temps de réaction plus de 5 fois plus faible qu'avec les meilleurs catalyseurs connus).

TABLEAU 4

Catalyseur utilisé	Temps de réaction (h)	Rendement (*)
CsF/ α -Al ₂ O ₃	0,45	100
KF/ α -Al ₂ O ₃	5,0	100
CsF/ γ -Al ₂ O ₃	12	57
KF/ γ -Al ₂ O ₃	12	36
HDT/F	12	100
KF/TiO ₂ (rutile)	12	88
KF/TiO ₂ (anatase)	12	8
KF/ZrO ₂	12	44
KF/CaF (20 wt. %)	12	12

20

KF	12	< 5
CsF	12	100
α -Al ₂ O ₃	12	pas de réaction
Blank ^d	12	pas de réaction

(*)rendement calculé au vu des données de RMN¹H confirmées par la chromatographie en phase gazeuse.

5 **Exemple 7 : Catalyse basique d'une réaction d'addition de Michaël**

Le catalyseur de la revendication 1 sous sa forme activée a été utilisé pour catalyser la réaction d'addition de Michaël du cyclohexan-1-one sur le nitroéthane.

10 La réaction a été conduite à 50° C en introduisant dans le mélange équimolaire de nitroéthane et de 2-cyclohexanone-1-one dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant. On a mélangé dans ce tricol le solvant et le mélange équimolaire de substrats, puis on a introduit 0,1 g du catalyseur (fraîchement traité à 120° C dans les conditions de l'exemple 1).

15 Les produits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (Perkin-Ellmer) en utilisant une colonne capillaire polaire. On a observé un taux de conversion des produits de départ de plus de 90% après 20 minutes de temps de réaction.

20 A titre de comparaison, la même réaction de Michaël a été conduite dans les mêmes conditions, mais en utilisant, à titre de catalyseur, 0,1 g de fluorure de potassium supporté sur de l'alumine α . Avec ce catalyseur, le taux de conversion reste bien inférieur à 90%, même après un temps de réaction de plus de 400 minutes.

25 Cet exemple, ainsi que le précédent, illustrent les propriétés catalytiques particulièrement avantageuses et inattendues du fluorure de césium supporté sur alumine α par rapport à des catalyseurs de type fluorure de potassium supporté.

REVENDEICATIONS

1. Catalyseur basique solide comprenant du fluorure de césium CsF supporté sur de l'alumine α , susceptible d'être obtenu par traitement thermique d'une alumine α imprégnée par du CsF, à une température comprise entre 100 et 200° C sous pression atmosphérique, ledit catalyseur comprenant entre 0,1 et 10 millimole de fluorure de césium (CsF) par gramme de catalyseur.

2. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend entre 0,01 et 1 g de césium Cs par gramme de support alumine α .

3. Catalyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend entre 0,01 et 1,5 g de césium Cs par gramme de support alumine α .

4. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une poudre ayant une surface spécifique comprise entre 1 et 50 m²/g.

5. Catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est sensiblement exempt d'eau.

6. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (A) consistant à effectuer le dépôt de fluorure de césium CsF sur une alumine α , par imprégnation de l'alumine α par une solution de CsF, suivie par une étape (B) consistant à éliminer l'eau adsorbée présente dans le solide à base de CsF déposé sur le support d'alumine α tel qu'obtenu à l'issue de l'étape (A).

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape (A) comprend les étapes consistant à :

- disperser des particules d'alumine α au sein d'une solution aqueuse de CsF, puis
- éliminer l'eau présente dans le milieu par évaporation et/ou séchage.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'étape (B) consiste à traiter thermiquement le solide issu de l'étape (A) à une température comprise entre 100 et 200°C sous pression atmosphérique.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'étape (B) consiste à traiter thermiquement le solide issu de l'étape (A) à une température inférieure à 150° C.

10. Utilisation du catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou d'un catalyseur susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une des revendications 6 à 9, pour la catalyse basique d'une réaction chimique.

11. Utilisation selon la revendication 10, pour réaliser la catalyse d'une réaction de transestérification de carbonate d'alkyle par un alcool.

12. Utilisation selon la revendication 11, où la réaction de transestérification est conduite en l'absence de solvant.

13. Utilisation selon la revendication 10, pour réaliser la catalyse d'une réaction de Michaël.

14. Utilisation selon la revendication 11, où la réaction de Michaël est conduite sur un mélange équimolaire de réactif.

15. Utilisation selon la revendication 10, pour réaliser la catalyse basique d'une réaction de Claisen ou de Darzens.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le catalyseur est utilisé à raison de 0,01 g à 0,5 g par millimole de réactif mis en œuvre dans la réaction catalysée.

17. Procédé mettant en œuvre un catalyseur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou un catalyseur susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une des revendications 6 à 9, pour la catalyse basique d'une réaction chimique, où ledit catalyseur est recyclé à l'issue de la réaction pour être réutilisé dans un cycle catalytique ultérieur.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J21/04 B01J27/12

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)

IPC 7 B01J C07B

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 059 422 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 8 September 1982 (1982-09-08) claims 1,4,5; example 12 page 4, lines 8,9 -----	1-10,16, 17
A	US 5 110 991 A (CHAMPION DONALD H ET AL) 5 May 1992 (1992-05-05) column 1, line 6 - line 16 claims 1,10 -----	
A	EP 0 299 569 A (SHELL INT RESEARCH) 18 January 1989 (1989-01-18) -----	1,4
A	J. H. CLARK, D. G. CORK, M. S. ROBERTSON: "Fluoride ion catalysed Michael Reactions" CHEMISTRY LETTERS, 1983, pages 1145-1148, XP001203419 page 1145 -----	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

Date of the actual completion of the international search

4 October 2005

Date of mailing of the international search report

13/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000929

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0059422	A	08-09-1982	DE 3264712 D1	22-08-1985
US 5110991	A	05-05-1992	NONE	
EP 0299569	A	18-01-1989	AU 604942 B2	03-01-1991
			AU 1900788 A	19-01-1989
			CA 1319927 C	06-07-1993
			DE 3862904 D1	27-06-1991
			JP 1034444 A	03-02-1989
			US 4874739 A	17-10-1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000929

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J21/04 B01J27/12

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)

CIB 7 B01J C07B

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 059 422 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 8 septembre 1982 (1982-09-08) revendications 1,4,5; exemple 12 page 4, ligne 8,9 -----	1-10,16, 17
A	US 5 110 991 A (CHAMPION DONALD H ET AL) 5 mai 1992 (1992-05-05) colonne 1, ligne 6 - ligne 16 revendications 1,10 -----	
A	EP 0 299 569 A (SHELL INT RESEARCH) 18 janvier 1989 (1989-01-18) -----	1,4
A	J. H. CLARK, D. G. CORK, M. S. ROBERTSON: "Fluoride ion catalysed Michael Reactions" CHEMISTRY LETTERS, 1983, pages 1145-1148, XP001203419 page 1145 -----	



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

4 octobre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/10/2005

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Holzwarth, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000929

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0059422	A	08-09-1982	DE 3264712 D1	22-08-1985
US 5110991	A	05-05-1992	AUCUN	
EP 0299569	A	18-01-1989	AU 604942 B2	03-01-1991
			AU 1900788 A	19-01-1989
			CA 1319927 C	06-07-1993
			DE 3862904 D1	27-06-1991
			JP 1034444 A	03-02-1989
			US 4874739 A	17-10-1989