

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 832 328**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **01 15013**

⑤① Int Cl⁷ : B 01 J 35/10, C 01 B 33/18, C 01 F 7/02, C 01 G 25/02
// (B 01 J 35/10, 31:22, 31:28, 31:34, 31:38)

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.11.01.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.05.03 Bulletin 03/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement
public à caractère scientifique et technologique — FR et
UNIVERSITE LOUIS PASTEUR — FR.*

⑦② Inventeur(s) : WAGNER ALAIN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LAVOIX.

⑤④ CATALYSEUR HETEROGENE COMPOSE D'UN AGREGAT DE NANOPARTICULES METALLISEES.

⑤⑦ La présente invention a pour objet principal un agrégat de nanoparticules à base d'au moins un matériau inorganique, caractérisé en ce que lesdites nanoparticules sont fonctionnalisées en surface par au moins un dérivé métallique.

Elle vise également l'utilisation de cet agrégat à titre de catalyseur hétérogène.

FR 2 832 328 - A1



La présente invention concerne le domaine de la catalyse hétérogène et vise plus précisément à proposer une nouvelle famille de catalyseurs hétérogènes qui, compte tenu de leur structure tridimensionnelle poreuse, s'avèrent avantageux en termes d'activité catalytique. Elle propose également un procédé utile pour accéder
5 rapidement à une grande diversité de catalyseurs métalliques.

A ce jour, il existe principalement trois types de catalyseurs hétérogènes, les métaux dispersés, les oxydes métalliques et les métaux dits imprégnés. Concernant plus particulièrement la troisième catégorie de catalyseur hétérogène, à savoir celle associée à un matériau support, plusieurs modes de réalisation ont déjà
10 été proposés. A titre représentatif de ceux-ci, on peut tout d'abord citer celui qui implique le dépôt du métal ou de l'alliage métallique à la surface d'un substrat macrogel inorganique. Un second mode de réalisation utilise à titre de matériau support un copolymère bloc, tels que les copolymères polystyrène-acide polyacrylique. Le métal est adsorbé à l'intérieur et en surface des particules
15 colloïdales correspondantes. Toutefois, l'ensemble de ces catalyseurs présente certaines limitations en termes de réactivité et/ou de sélectivité.

La présente invention vise notamment à proposer une nouvelle famille de catalyseurs hétérogènes permettant de surmonter les inconvénients précités.

Plus précisément, la présente invention concerne un agrégat de
20 nanoparticules à base d'au moins un matériau inorganique caractérisé en ce que lesdites nanoparticules sont fonctionnalisées en surface par au moins un dérivé métallique. Les nanoparticules peuvent être fonctionnalisées par le même dérivé métallique ou des dérivés différents.

De manière inattendue, les inventeurs ont mis en évidence qu'il était
25 possible de préparer des agrégats de nanoparticules possédant une activité catalytique particulièrement intéressante par mélange dans des conditions spécifiques des nanoparticules métallisées correspondantes.

Les agrégats revendiqués possèdent une structure tridimensionnelle dans laquelle sont organisées les nanoparticules. L'organisation de ces nanoparticules
30 entre elles conduit à la formation de canaux, conférant ainsi un caractère poreux audit agrégat. Cette porosité est particulièrement intéressante en termes d'activité

catalytique dans la mesure où elle privilégie une accessibilité à un très grand nombre de sites catalytiques.

Avantageusement, l'agrégat revendiqué présente une porosité au moins égale à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence comprise entre 50 et $150 \text{ m}^2/\text{g}$, et plus
5 préférentiellement de l'ordre de $85 \text{ m}^2/\text{g}$.

L'agrégat revendiqué se caractérise également par une surface métallique active importante généralement proche de la surface globale de celui-ci. Les nanoparticules sont fonctionnalisées homogènement sur la totalité de leur surface spécifique.

10

En ce qui concerne plus particulièrement les nanoparticules, elles sont constituées d'au moins un matériau inorganique. Ce matériau devant subir une étape de calcination lors du processus de préparation dudit agrégat auquel il est destiné, il importe qu'il soit compatible avec un chauffage à température élevée, c'est-à-dire
15 supérieur à 200° C . A titre représentatif des matériaux convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium ou analogues et leurs mélanges. La préparation de nanoparticules à partir de matériaux de ce type est déjà bien documentée et ne soulève donc aucune difficulté pour
20 l'homme de l'art. De manière générale, les nanoparticules sont séchées à l'issue de leur procédé de préparation par chauffage sous vide.

Les nanoparticules considérées dans le cadre de la présente invention sont préférentiellement non poreuses. Elles se différencient à ce titre des particules de tailles supérieures qui sont micro- et méso-poreuses. Compte tenu de cette
25 spécificité, elles garantissent une localisation essentiellement au niveau de leur surface externe des sites catalytiques métalliques.

Elles sont préférentiellement monodisperses de manière à assurer une homogénéité structurale et globale en terme d'activité catalytique.

Leur surface spécifique (sous forme sèche) est généralement comprise entre 50 et $150 \text{ m}^2/\text{g}$, et de préférence est de l'ordre de $95 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

En ce qui concerne plus particulièrement la taille de ces nanoparticules, elle est ajustée de manière à optimiser la stabilité de l'agrégat qu'elles sont destinées à

constituer. De préférence, cette taille est supérieure à 10 nm et inférieure à 100 nm. En l'occurrence, une taille trop élevée, c'est-à-dire supérieure à 100 nm, risque d'induire une faible stabilité des agrégats. Qui plus est, ces nanoparticules risquent de présenter une porosité intrinsèque.

5 Les nanoparticules mises en oeuvre dans le cadre de la présente invention sont fonctionnalisées en surface avec au moins un complexe métallique. Ces derniers, étant fixés en surface, privilégient une accessibilité maximale aux sites métalliques résultants. Par ailleurs, ce complexe doit être fortement fixé de manière à éviter tout problème de fuite du métal (leaching) susceptible d'induire une perte de
10 l'activité catalytique. En l'occurrence, ces complexes de métaux ne sont pas adsorbés à la surface des nanoparticules mais chimiquement liés au matériau les constituant par condensation avec des fonctions réactives présentes à la surface de celui-ci. Dans le cas particulier des matériaux de type silice et alumine, ces fonctions sont pour l'essentiel des fonctions hydroxyles. Les ligands présents sur les métaux qui
15 permettent généralement une telle condensation sont soit des atomes d'halogène, de préférence de chlore, soit des groupements alkoxydes. Il est également possible d'envisager de lier de manière covalente ces complexes métalliques au matériau via un agent de couplage spécifique. Ce dernier peut consister en un composé dont l'une des extrémités est susceptible de réagir avec la fonction présente sur le matériau
20 inorganique et l'autre extrémité avec l'un des ligands du complexe métallique que l'on souhaite fixer.

A titre représentatif des métaux susceptibles d'être fixés sous la forme de complexes au matériau support constituant les nanoparticules, on peut plus particulièrement citer les métaux appartenant aux groupes IB, IIB, IIIB, IIIA, IVB,
25 VB, VIB, VIIB et VIII du tableau périodique.

A titre illustratif de ces métaux, on peut plus particulièrement citer le chrome, le bore, le titane, l'argent, l'aluminium, le nickel, le rhodium, le cobalt, le molybdène, le cuivre et le palladium.

Ces métaux peuvent être greffés au niveau de la surface des
30 nanoparticules sous la forme de leurs dérivés halogénés, hydroxylés, alkoxylés ou

encore complexés. Sont notamment couverts sous cette dernière définition, les complexes métalliques chelatés par des ligands de type cyclopentadiényle.

A titre représentatif de ces complexes métalliques, on peut plus particulièrement citer les complexes suivants :

- 5 - Co (NH₃)₂ Cl₂
- Mo (CO)₆
- Ti Cp₂ Cl₂
- Co (Acac)₂
- Cu (Acac)₂
- 10 - Ni (PPh₃)₂ Cl₂ ; Ni(Cod)₂
- Pd (Cod)₂Cl₂ ; Pd(OAc)₂
- [Rh ClCod]₂ ; [RhCpCl]₂
- Cr[η₆ - PhOMe] (CO)₃

15 dans lesquels Acac, Cod et Cp symbolisent respectivement des groupes acétylacétonate, cyclooctadiényle, et cyclopentadiényle.

Les agrégats revendiqués peuvent comprendre un, deux ou un nombre supérieur de nanoparticules différentes, c'est-à-dire fonctionnalisées respectivement par des complexes métalliques différents. Ces complexes métalliques dits différents 20 peuvent être distincts par la nature de leur métal respectif et/ou la nature des ligands associés au métal considéré. En d'autres termes, deux complexes métalliques possédant le même métal mais associé à des ligands différents seront considérés différents au sens de l'invention.

25 Les nanoparticules distinctes peuvent être associées dans des quantités différentes ou équivalentes.

A titre illustratif d'agrégats conformes à la présente invention, on peut plus particulièrement citer ceux associant les couples de complexes métalliques 30 suivants : Ni(PPh₃)₂Cl₂ / [RhClCod]₂ ; Ni(PPh₃)₂Cl₂ / Ni(Cod)₂ ; Ni(PPh₃)₂Cl₂ /

$\text{Pd}(\text{OAc})_2$; $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ / $[\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$; $\text{Ni}(\text{Cod})_2$ / $[\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / $\text{Ni}(\text{Cod})_2$ et $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / $[\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$.

A titre illustratif d'agrégats comprenant un unique type de nanoparticules, on peut plus particulièrement citer ceux comprenant respectivement à
5 titre de complexe métallique $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ et $[\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$.

Pour l'ensemble des agrégats identifiés ci-dessus, les complexes métalliques sont préférentiellement présents sur des nanoparticules de silice.

La présente invention vise également la mise en œuvre des agrégats
10 conformes à la présente invention à titre de catalyseur hétérogène dans des réactions de synthèse organique.

Ces réactions de synthèse organiques peuvent, par exemple, être des réactions de type oxydation, réduction, couplage, réactions acido/basiques, etc.

L'agrégat revendiqué y est de préférence utilisé à raison de 0,1 % à 2 %
15 en poids, et de préférence 1 % par rapport au poids du substrat à transformer.

La présente invention a également pour objet un catalyseur hétérogène pour synthèse organique comprenant au moins un agrégat conforme à la présente invention.

20 Un autre objet de la présente invention vise un procédé de préparation dudit agrégat.

En l'occurrence, ce procédé comprend :

- la mise en suspension dans un solvant organique anhydre de nanoparticules fonctionnalisées en surface par des complexes métalliques identiques
25 ou différents,

- l'addition d'un agent d'agrégation à ladite suspension en quantité suffisante pour conduire à la formation d'un solide colloïdal et

- la récupération dudit agrégat.

Pour ce qui est de la première étape, le solvant est choisi de manière à
30 permettre la mise en suspension des nanoparticules. Il s'agit généralement d'un solvant organique comme le THF, CH_3CN , toluène et CH_2Cl_2 , plus

préférentiellement il s'agit du toluène. A titre indicatif, les nanoparticules sont dispersées dans du toluène à raison de 1 à 20 mg/ml, et de préférence 10mg/ml.

A cette suspension, on ajoute sous agitation l'agent d'agrégation. L'agent d'agrégation est choisi de manière à pouvoir s'adsorber à la surface des particules. Il s'ensuit une interaction des particules entre elles qui conduit à la formation des agrégats attendus. Convient notamment à ce titre l'eau, les solvants hydroalcooliques et les solutions de sels d'ammonium. La quantité d'agent d'agrégation ajoutée est ajustée jusqu'à obtention du solide colloïdal attendu.

En ce qui concerne l'agrégat, il est récupéré par des techniques conventionnelles, soit par filtration du milieu réactionnel et/ou centrifugation du milieu réactionnel ou par simple évaporation.

Selon une variante préférée de l'invention, l'agrégat subit une opération de calcination à une température compatible avec la structure tridimensionnelle.

Compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre, le procédé revendiqué est particulièrement utile pour préparer une grande diversité de catalyseurs par simple combinaison de différents types de nanoparticules. A ce titre, il est particulièrement intéressant pour une approche combinatoire en vue de la mise au point et/ou la caractérisation de nouveaux catalyseurs hétérogènes.

En ce qui concerne plus particulièrement la fonctionnalisation des nanoparticules, elle est réalisée par la mise en présence des nanoparticules avec le complexe métallique considéré dans des conditions opérationnelles, à savoir chauffage, agitation, compatibles avec leur réactivité. L'exemple 2 ci-après rend compte d'un protocole de fonctionnalisation des nanoparticules.

Les exemples figurant ci-après sont destinés à illustrer l'invention, n'ont aucun caractère limitatif vis-à-vis de celle-ci.

EXEMPLE 1

Préparation de nanoparticules de silice calibrées

Dans un tricol de 10l, un mélange d'eau ultrapure (2620g, 145.55 mol), d'éthanol à 95% (3121g) et d'une solution aqueuse d'ammoniac à 20% (726 g, 8.57

mol NH₃) est porté à 60°C sous agitation mécanique vigoureuse. Du tétraéthoxysilane (1560 g, 7.5 mol) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique à une vitesse de 14 ml/min en maintenant l'agitation du milieu à 300 tr/min. Après la fin de l'addition, le mélange est agité pendant 3 heures et laissé descendre à température ambiante. Le brut réactionnel, l'ammoniac, les résidus éventuels du tétraéthoxysilane n'ayant pas réagi et l'éthanol présents sont distillés. De l'eau ultrapure est ajoutée progressivement de façon à ce que la distillation s'effectue toujours à volume constant. On obtient une suspension de nanoparticules dans l'eau. Préalablement à leur utilisation, ces particules doivent être séchées. Pour ce faire, on élimine tout d'abord l'eau en procédant à une distillation azéotropique de la suspension à l'aide de toluène. Les particules ainsi obtenues sont ensuite séchées sous vide à 200°C pendant douze heures.

EXEMPLE 2

15 **Fonctionnalisation des nanoparticules par des complexes métalliques.**

Mode opératoire général

Les nanoparticules anhydres, stockées sous atmosphère d'argon, sont transférées rapidement et pesées dans de la verrerie sèche flambée sous vide puis purgée à l'argon. L'ensemble est à nouveau placé sous vide, flambé au décapeur thermique et purgé à l'argon avant l'addition du solvant. Les quantités fonctionnalisées varient de 1 à 32 g.

Pour 1 g de silice, placé dans un bicol de 250 ml muni d'un réfrigérant, 100 ml de solvant sont ajoutés aux nanoparticules qui sont mises en suspension par l'intermédiaire d'un bain à ultrasons. Le complexe métallique considéré, préalablement dilué dans 25 ml du même solvant, est additionné goutte à goutte sur le milieu à raison de $3 \cdot 10^{-4}$ mole/g de silice. Après environ 30 minutes de sonication, l'ensemble est porté à reflux pendant 12 heures et agité mécaniquement par un barreau aimanté. En fin de réaction, le milieu est rapidement transféré dans des tubes à centrifuger de 50 ml scellés par un ruban de *téflon* fixé par du parafilm et centrifugés à 4°C à 4800 tr/mn, 3838 G pendant 2 minutes. Le surnageant est

éliminé. Les particules sont resuspendues dans la même quantité de solvant sec, soniquées puis mises à centrifuger. Le culot est resuspendu dans le solvant utilisé pour les combinaisons des nanoparticules métallisées et la formation d'agrégats correspondant.

5

Le tableau 1 ci-après détaille pour les nanoparticules synthétisées par ce mode opératoire le solvant employé et les complexes métalliques utilisés pour la fonctionnalisation.

10

TABLEAU 1

Complexe métallique greffé	Solvant
Co (NH ₃) ₂ Cl ₂	50 % toluène / 25 % CH ₃ CN / 25 % THF
Mo (CO) ₆	“
Ti Cp ₂ Cl ₂	“
Co (Acac) ₂	“
Cu (Acac) ₂	“
Ni (PPh ₃) ₂ Cl ₂	50 % toluène / 20 % CH ₂ Cl ₂ / 30 % THF
Pd (Cod) ₂ Cl ₂	“
[Rh (Cod) Cl] ₂	“
Cr [η ₆ - PhOMe] (CO) ₃	“

EXEMPLE 3**Préparation d'agrégats conformes à l'invention**

15

Mode opératoire général

Des suspensions obtenues selon l'exemple 2 sont combinées. Pour ce faire, on mélange de manière équivolumique les sols de particules fonctionnalisées selon le mode opératoire décrit en exemple 2. Au mélange résultant, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que l'on observe la formation de l'agrégat attendu. Cet agrégat est

20 isolé du milieu réactionnel par évaporation du solvant.

Les particules utilisées sont fonctionnalisées par les complexes suivants :

A : Ni (PPh₃)₂Cl₂

C : Ni(Cod)₂

B : Pd(OAc)₂

D : [Rh(Cp)Cl]₂

5 Les agrégats suivants ont été obtenus par mélange des particules identifiées ci-dessus.

1 : Agrégat + AA

6 : Agrégat + BC

2 : Agrégat + AB

7 : Agrégat + BD

3 : Agrégat + AC

8 : Agrégat + CC

10 4 : Agrégat + AD

9 : Agrégat + CD

5 : Agrégat + BB

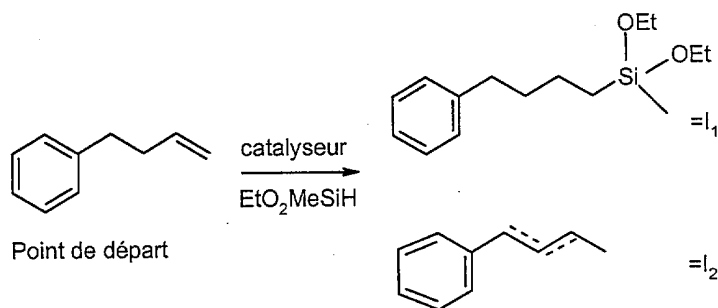
10 : Agrégat + DD

Chaque série de catalyseur ainsi obtenue est traitée à 200°C pendant une nuit.

15 EXEMPLE 4

Caractérisation de l'activité catalytique d'agrégats conformes à l'invention

L'une des réactions testées est l'hydrosilylation qui conduit à la formation majoritaire du produit substitué en position terminale (I₁). Lors de ces essais, certains catalyseurs se sont révélés très actifs pour l'isomérisation des doubles liaisons conduisant à I₂.



25 Le 4-phenylbut-1ène pur (375 µL ; 330 mg ; 1 éq) est ajouté sur le catalyseur (2,5 mg) placé préalablement dans le réacteur. Le méthyldiéthoxysilane

(400 μ L ; 335 mg ; 5 mmol ; 1 eq) est alors ajouté. Le mélange est porté à 85°C sous agitation pendant 16 heures.

Les résultats sont présents dans le tableau 2 ci-après :

5

TABLEAU 2

Catalyseur	Hydrosilation (I ₁ formé)	Isomérisation (I ₂ formés)
PtO ₂	90 %	0 %
AA	1 %	0 %
AB	0 %	74 %
AC	0 %	0 %
AD	51 %	5 %
BB	0 %	68 %
BC	0 %	65 %
BD	1 %	79 %
CC	0 %	2 %
CD	65 %	5 %
DD	60 %	5 %

REVENDEICATIONS

1. Agrégat de nanoparticules à base d'au moins un matériau inorganique, caractérisé en ce que lesdites nanoparticules sont fonctionnalisées en surface par au moins un dérivé métallique.
- 5 2. Agrégat selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une structure poreuse tridimensionnelle.
3. Agrégat selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules sont organisées dans ledit agrégat de manière à former des canaux.
4. Agrégat selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il
10 présente une porosité au moins égale à $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
5. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une surface métallique proche de sa surface globale.
6. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules possèdent une taille supérieure à 10 nm.
- 15 7. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanoparticules possèdent une taille inférieure à 100 nm.
8. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau inorganique composant lesdites particules est ou dérive de la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, leurs mélanges ou analogues.
- 20 9. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la fonctionnalisation desdites nanoparticules consiste en une condensation chimique d'au moins un dérivé métallique au niveau d'au moins une des fonctions réactives présentes à la surface dudit matériau inorganique.
10. Agrégat selon la revendication 9, caractérisé en ce que les
25 nanoparticules sont fonctionnalisées homogènement sur la totalité de leur surface spécifique.
11. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les métaux présents à la surface desdites nanoparticules sont choisis parmi les groupes IB, IIB, IIIA et IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB et VIII du tableau périodique.
- 30 12. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les métaux présents à la surface desdites nanoparticules sont choisis parmi le

chrome, le bore, le titane, l'argent, l'aluminium, le nickel, le rhodium, le cobalt, le molybdène, le cuivre et le palladium.

13. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il associe deux ou plusieurs types de nanoparticules fonctionnalisées respectivement par des complexes métalliques différents.

14. Agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il combine les complexes métalliques suivants $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 / [\text{RhClCod}]_2$; $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 / \text{Ni}(\text{Cod})_2$; $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 / \text{Pd}(\text{OAc})_2$; $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 / [\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$; $\text{Ni}(\text{Cod})_2 / [\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{Ni}(\text{Cod})_2$; $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / [\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$.

15. Agrégat selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules de silice fonctionnalisées par $\text{Pd}(\text{OAc})_3$ ou $[\text{Rh}(\text{Cp})\text{Cl}]_2$.

16. Procédé de préparation d'un agrégat selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend :

- la mise en suspension dans un solvant organique anhydre de nanoparticules fonctionnalisées en surface par un complexe métallique ;
- l'ajout d'un agent d'agrégation à ladite suspension en quantité suffisante pour conduire à la formation d'un solide colloïdal et
- la récupération dudit agrégat.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que chaque type de nanoparticules est obtenu au préalable par mise en présence de nanoparticules d'un matériau inorganique avec le complexe organométallique considéré.

18. Utilisation d'un agrégat selon l'une des revendications 1 à 15 à titre de catalyseur pour des réactions de chimie organique.

19. Catalyseur hétérogène, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un agrégat selon l'une des revendications 1 à 15.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 611189
FR 0115013

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 00 27527 A (UNIV WARWICK ;BHATTACHARYA ASHOK KUMAR (GB); HARTRIDGE ADRIAN (GB)) 18 mai 2000 (2000-05-18) * revendications 1-12; exemples 1-3 * * page 6, ligne 29 - page 7, ligne 10 * ---	1,2,11, 12,16	B01J35/10 C01B33/18 C01F7/02 C01G25/02
X	DE 100 35 841 A (HAHN MEITNER INST BERLIN GMBH) 15 mars 2001 (2001-03-15) * revendications 6,13 * ---	1,2	
A	DE 299 17 118 U (KARLSRUHE FORSCHZENT) 16 décembre 1999 (1999-12-16) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 septembre 2002		Thion, M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention * E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115013 FA 611189**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 27-09-2002

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0027527	A	18-05-2000	EP WO	1126914 A1 0027527 A1	29-08-2001 18-05-2000
DE 10035841	A	15-03-2001	DE	10035841 A1	15-03-2001
DE 29917118	U	16-12-1999	DE	29917118 U1	16-12-1999