

(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
12 février 2015 (12.02.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/019013 A3

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 39/22 (2006.01) C01B 39/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052028

(22) Date de dépôt international :
4 août 2014 (04.08.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13.57762 5 août 2013 (05.08.2013) FR

(71) Déposant : CECA S.A. [FR/FR]; 89, Boulevard National,
F-92250 La Garenne Colombes (FR).

(72) Inventeurs : NICOLAS, Serge; 10 Impasse Claire Fon-
taine, F-64140 Lons (FR). LOPEZ, Karine; 21 rue des
Pyrénées, F-64370 Arthez de Bearn (FR). LUTZ, Cécile;
L'Armadière, Chemin Bernathaur, F-64290 Gan (FR).
BOUVIER, Ludivine; 10 rue Selkirk, F-64300 Orthez
(FR).

(74) Mandataire : PRAS, Jean-Louis; ARKEMA France
(DRD-DPI), 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Co-
lombes Cedex (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, LT, 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, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasiatique (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).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues (règle 48.2.h)

(88) Date de publication du rapport de recherche internatio-
nale :

9 avril 2015

(54) Title : ZEOLITES WITH HIERARCHICAL POROSITY

(54) Titre : ZÉOLITHES À POROSITÉ HIÉRARCHISÉE

(57) Abstract : The present invention concerns zeolites with hierarchical porosity having a molar ratio Si/Al of between 1 and 1.4, inclusive, of which the average diameter, as a number, is between 0.1 μm and 20 μm , having controlled and optimised crystallinity, and having mesoporosity such that the mesoporous outer surface area is between 40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The present invention also concerns the method for preparing said zeolites with hierarchical porosity.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des zéolithes à porosité hiérarchisée de rapport molaire Si/Al compris entre 1 et 1,4, bornes incluses, dont le diamètre moyen en nombre est compris entre 0,1 μm et 20 μm , de cristallinité contrôlée et optimale, et présentant une mésoporosité telle que la surface externe mésoporeuse est comprise entre 40 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et 400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La présente invention concerne également le procédé de préparation des dites zéolithes à porosité hiérarchisée.



WO 2015/019013 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/052028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B39/22 C01B39/14
ADD.

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)
C01B

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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DANNY VERBOEKEND ET AL: "Hierarchical FAU- and LTA-Type Zeolites by Post-Synthetic Design: A New Generation of Highly Efficient Base Catalysts", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, vol. 23, no. 15, 19 April 2013 (2013-04-19), pages 1923-1934, XP055117151, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201202320	1-3
A	page 1924, left-hand column, line 19 - page 1928, right-hand column, line 12 figures 1-6; tables 2-3 the whole document ----- -/--	4-12

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 12 February 2015	Date of mailing of the international search report 18/02/2015
---	--

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 Follens, Lana
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/052028

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ALEXANDRA INAYAT ET AL: "Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 8, 20 February 2012 (2012-02-20), pages 1962-1965, XP055116858, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201105738	1-3
Y	page 1962, right-hand column, line 19 - page 1963, left-hand column, line 13 figures 1-3; table 1 page 1965, left-hand column, lines 4-22 the whole document	4-12
X	----- XU ZHANG ET AL: "Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃ on the particulate properties of zeolite crystals", POWDER TECHNOLOGY, vol. 235, 26 October 2012 (2012-10-26), pages 322-328, XP055117336, ISSN: 0032-5910, DOI: 10.1016/j.powtec.2012.10.046	1-3
A	page 323, left-hand column, lines 8-22 page 323, right-hand column, lines 5-23 figures 1,3-8; table 1 page 325, right-hand column, line 5 - page 326, left-hand column, line 14 the whole document	4-12
X	----- YAN CHAO FENG ET AL: "Synthesis of mesoporous LTA zeolites with large BET areas", JOURNAL OF POROUS MATERIALS, vol. 20, no. 3, 22 July 2012 (2012-07-22), pages 465-471, XP055117330, ISSN: 1380-2224, DOI: 10.1007/s10934-012-9617-7	1-3
A	point 2.1 Preparation of mesoporous LTA zeolites; page 466; figures 1,2; table 1 page 468, left-hand column, lines 1-13; figures 4-5; table 2 the whole document	4-12
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/052028

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	BAOYU LIU ET AL: "Synthesis and structural properties of hierarchically structured aluminosilicates with zeolite Y (FAU) frameworks", RSC ADVANCES, vol. 3, no. 35, 14 June 2013 (2013-06-14), page 15075, XP055116925, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c3ra41862f	4-12
A	point 2.1 Synthesis of hierarchically structured zeolite Y; page 15076 page 15077, right-hand column, line 14 - page 15078, right-hand column, line 9 page 15079, right-hand column, lines 7-16; figures 1,3,5 the whole document	1-3
A	----- CN 103 214 003 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 24 July 2013 (2013-07-24) abstract the whole document	1-12
A	----- CN 103 073 020 A (UNIV DALIAN TECH) 1 May 2013 (2013-05-01) abstract the whole document	1-12
A	----- EP 0 364 352 A1 (ELF AQUITAINE [FR]) 18 April 1990 (1990-04-18) page 3, lines 22-30 page 3, line 58 - page 4, line 3 page 4, line 15 - page 7, line 10 example 10 the whole document	4,7-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/052028

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 103214003	A	24-07-2013	NONE
CN 103073020	A	01-05-2013	NONE
EP 0364352	A1	18-04-1990	DE 68911843 D1 10-02-1994
			DE 68911843 T2 28-07-1994
			DE 68927917 D1 30-04-1997
			DE 68927917 T2 09-10-1997
			EP 0364352 A1 18-04-1990
			EP 0554922 A2 11-08-1993
			ES 2062075 T3 16-12-1994
			ES 2101896 T3 16-07-1997
			FR 2638444 A1 04-05-1990
			US 5098686 A 24-03-1992
			WO 9003944 A1 19-04-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052028

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B39/22 C01B39/14 ADD.		
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) C01B		
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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DANNY VERBOEKEND ET AL: "Hierarchical FAU- and LTA-Type Zeolites by Post-Synthetic Design: A New Generation of Highly Efficient Base Catalysts", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, vol. 23, no. 15, 19 avril 2013 (2013-04-19), pages 1923-1934, XP055117151, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/adfm.201202320	1-3
A	page 1924, colonne de gauche, ligne 19 - page 1928, colonne de droite, ligne 12 figures 1-6; tableaux 2-3 le document en entier ----- -/--	4-12
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 février 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 18/02/2015
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 Follens, Lana

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	ALEXANDRA INAYAT ET AL: "Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 51, no. 8, 20 février 2012 (2012-02-20), pages 1962-1965, XP055116858, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201105738	1-3
Y	page 1962, colonne de droite, ligne 19 - page 1963, colonne de gauche, ligne 13 figures 1-3; tableau 1 page 1965, colonne de gauche, ligne 4-22 le document en entier	4-12
X	----- XU ZHANG ET AL: "Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO ₂ /Al ₂ O ₃ on the particulate properties of zeolite crystals", POWDER TECHNOLOGY, vol. 235, 26 octobre 2012 (2012-10-26), pages 322-328, XP055117336, ISSN: 0032-5910, DOI: 10.1016/j.powtec.2012.10.046	1-3
A	page 323, colonne de gauche, ligne 8-22 page 323, colonne de droite, ligne 5-23 figures 1,3-8; tableau 1 page 325, colonne de droite, ligne 5 - page 326, colonne de gauche, ligne 14 le document en entier	4-12
X	----- YAN CHAO FENG ET AL: "Synthesis of mesoporous LTA zeolites with large BET areas", JOURNAL OF POROUS MATERIALS, vol. 20, no. 3, 22 juillet 2012 (2012-07-22), pages 465-471, XP055117330, ISSN: 1380-2224, DOI: 10.1007/s10934-012-9617-7	1-3
A	point 2.1 Preparation of mesoporous LTA zeolites; page 466; figures 1,2; tableau 1 page 468, colonne de gauche, ligne 1-13; figures 4-5; tableau 2 le document en entier	4-12
	----- -/--	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	BAOYU LIU ET AL: "Synthesis and structural properties of hierarchically structured aluminosilicates with zeolite Y (FAU) frameworks", RSC ADVANCES, vol. 3, no. 35, 14 juin 2013 (2013-06-14), page 15075, XP055116925, ISSN: 2046-2069, DOI: 10.1039/c3ra41862f	4-12
A	point 2.1 Synthesis of hierarchically structured zeolite Y; page 15076 page 15077, colonne de droite, ligne 14 - page 15078, colonne de droite, ligne 9 page 15079, colonne de droite, ligne 7-16; figures 1,3,5 le document en entier	1-3
A	----- CN 103 214 003 A (UNIV SOUTH CHINA TECH) 24 juillet 2013 (2013-07-24) abrégé le document en entier	1-12
A	----- CN 103 073 020 A (UNIV DALIAN TECH) 1 mai 2013 (2013-05-01) abrégé le document en entier	1-12
A	----- EP 0 364 352 A1 (ELF AQUITAINE [FR]) 18 avril 1990 (1990-04-18) page 3, ligne 22-30 page 3, ligne 58 - page 4, ligne 3 page 4, ligne 15 - page 7, ligne 10 exemple 10 le document en entier	4,7-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052028

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103214003	A	24-07-2013	AUCUN	

CN 103073020	A	01-05-2013	AUCUN	

EP 0364352	A1	18-04-1990	DE 68911843 D1	10-02-1994
			DE 68911843 T2	28-07-1994
			DE 68927917 D1	30-04-1997
			DE 68927917 T2	09-10-1997
			EP 0364352 A1	18-04-1990
			EP 0554922 A2	11-08-1993
			ES 2062075 T3	16-12-1994
			ES 2101896 T3	16-07-1997
			FR 2638444 A1	04-05-1990
			US 5098686 A	24-03-1992
			WO 9003944 A1	19-04-1990
