



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 207**

51 Int. Cl.:

C01B 37/00 (2006.01)

C01B 37/02 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C01B 33/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07801626 .8**

96 Fecha de presentación : **03.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2054344**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **Silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan una estructura ordenada.**

30 Prioridad: **07.08.2006 IT MI06A1588**
16.02.2007 IT MI07A0303

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.07.2011

73 Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale E. Mattei, 1
00144 Roma, IT

72 Inventor/es: **Bellussi, Giuseppe;**
Carati, Angela;
Rizzo, Caterina;
Diaz Morales, Urbano;
Zanardi, Stefano;
Parker, Wallace, O'Neil y
Millini, Roberto

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 363 207 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan una estructura ordenada.

- 5 La presente invención se refiere a silicatos híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan una estructura ordenada y a un procedimiento para la preparación de los mismos.

Los silicatos y silicatos metálicos son un grupo de compuestos que pueden producir estructuras tridimensionales compactas o porosas (zeolitas), lamelares (micas y arcillas) o cristalinas lineales. Las zeolitas y arcillas han resultado muy importantes en la evolución de los procedimientos catalíticos y para la separación de mezclas de diferentes moléculas. Sus propiedades se correlacionan con la geometría de la estructura cristalina y con la composición química, determinando las características ácidas y polares. Las zeolitas, en particular, son sólidos cristalino-porosos que presentan una estructura constituida por una red tridimensional de tetraedros de TO_4 que se encuentran conectados por medio de átomos de oxígeno, en la que T es un átomo tetrahédrico trivalente o tetravalente, por ejemplo Si o Al.

La sustitución de Si o Al por otros elementos, tales como Ge, Ti, P, B, Ga y Fe, por ejemplo, ha permitido la modificación de las propiedades físico-químicas de los materiales, obteniendo productos con nuevas propiedades, que se han utilizado como catalizadores o tamices moleculares.

Se están realizando estudios destinados a modificar todavía más profundamente las propiedades de estos materiales, para la síntesis de híbridos orgánicos-inorgánicos, en los que por lo menos una parte del precursor sílice consiste en silicatos mixtos que contienen por lo menos un enlace Si-C. En particular, se ha intentado sintetizar estructuras de silicatos cristalino-porosos o silicatos metálicos que contienen grupos orgánicos en el interior de la red, partiendo de precursores disilano en los que un grupo orgánico se encuentra unido por dos átomos de silicio.

En Nature 416:304-307 (21 de marzo de 2002), Inagaki *et al.* describen la síntesis de un silicato mesoporoso híbrido que contiene grupos $\equiv\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-Si}\equiv$. Esta material presenta una distribución hexagonal de los poros con una red constante de 52,5 Å y paredes que delimitan los poros con una periodicidad estructural igual a 7,6 a lo largo de la dirección de los canales. El material se sintetizó mediante la adición de 1,4-bis(trietoxisilil)benceno a una solución acuosa que contenía cloruro de octadeciltrimetilamino, un surfactante, y sosa. El patrón de difracción de rayos X de polvo mostraba 3 reflexiones en valores angulares bajos ($2\theta < 4,0^\circ$), con $2\theta = 1,94^\circ$, $3,40^\circ$ y $3,48^\circ$, correspondientes a las distancias entre planos $d = 45,5$ Å, $26,0$ Å y $22,9$ Å, y 4 reflexiones en la región $10^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ($2\theta = 11,64^\circ$, $23,40^\circ$, $35,92^\circ$ y $47,87^\circ$, correspondiente a $d = 7,6$ Å, $3,8$ Å, $2,5$ Å y $1,9$ Å). Se localizó una reflexión adicional en aproximadamente $20,5^\circ$ de 2θ , aunque era grande y mal definida.

El documento JP 2002-211917-A describe la introducción de por lo menos una unidad de $\equiv\text{Si-R-Si}\equiv$ en la estructura de las fases conocidas de zeolita. En particular se describen estructuras MFI, LTA y MOR, en las que una cantidad reducida del oxígeno de puente entre dos átomos de silicio ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) se sustituye por grupos metileno ($\equiv\text{Si-CH}_2\text{-Si}\equiv$). Se proporcionan ejemplos de proporciones de silicio unido a carbono con respecto a una cantidad total de silicio, $T/(Q+T)$, no superior al 10%. En esta proporción, no se consideran los heteroátomos no de silicio posiblemente presentes en la estructura, tales como el aluminio.

Las síntesis se llevan a cabo utilizando bis-trietoxisililmetano (BTESM) como fuente de silicio, en presencia posiblemente de tetraetilortosilicato. El método de síntesis utilizado es el utilizado para la síntesis de estructuras conocidas de zeolita y se utilizan posiblemente moldes. En todos los casos se observan importantes fenómenos de rotura de los enlaces Si-C bajo las condiciones de síntesis descritas; por lo tanto, únicamente una alícuota del enlace mencionado anteriormente sigue formando parte integral de la estructura final.

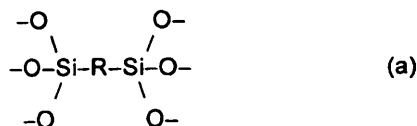
De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los espectros de RMN-MAS- ^{29}Si de las muestras muestran una señal inferior a -60 ppm, atribuible a la presencia de enlaces Si-C. Además, se observan señales intensas, también en muestras preparadas utilizando únicamente BTESM como fuente de silicio, atribuidas a sitios Q4 (aproximadamente -115 ppm) y Q3 (aproximadamente -105 ppm), correspondientes a átomos de Si circundados por cuatro tetrahedros, O-SiO_3 , y tres tetrahedros O-SiO_3 y un grupo -OH, respectivamente. Lo expuesto anteriormente confirma una rotura considerable del enlace Si-C del precursor BTESM.

Por lo tanto, no se han obtenido materiales que presenten propiedades muy diferentes de las de sus contrapartidas inorgánicas, probablemente debido al bajo nivel de sustitución de los grupos $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ con grupos $\equiv\text{Si-CH}_2\text{-Si}\equiv$.

El artículo "Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks" (Chem. Mater. 11:3302-3308, 1999) da a conocer silicatos híbridos orgánicos-inorgánicos caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo con reflexiones en valores angulares inferiores a $4,0^\circ$ de 2θ y una estructura ordenada que contiene unidades estructurales de fórmula $(-\text{O}_3\text{Si-R-SiO}_3-)$, en la que R es un grupo orgánico. Además, este silicato híbrido se caracteriza por señales en el espectro RMN-MAS- ^{29}Si cuyos desplazamientos químicos comprendidos esencialmente en el intervalo de -40 ppm a -90 ppm (de la página 3.302, columna 3, línea 5 a la página 3.304, columna 5, línea 16; de la página 3.304, columna 5, línea 60 a la página 3.307, columna 11, línea 4, y figuras 1 y 2).

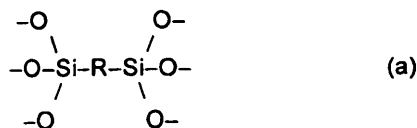
Se han descubierto nuevos silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos de estructura ordenada que resultan útiles, por ejemplo, en el campo de la catálisis, en la separación de compuestos presentes en mezclas y en nanotecnología.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a nuevos silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos denominados ECS (silicatos de carbono ENI) caracterizados por un difractograma de rayos X que presenta reflexiones exclusivamente en valores angulares superiores a $4,0^\circ$ de 2θ exclusivamente preferentemente a valores angulares superiores a $4,7^\circ$ de 2θ , y también caracterizados por una estructura ordenada que contiene unidades estructurales que presentan la fórmula (a):



en la que R es un grupo orgánico, y que posiblemente contienen uno o más elementos T seleccionados de entre los elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, VB y de metales de transición, con una proporción molar Si/(Si+T) en dichas estructuras superior a 0,3 e inferior o igual a 1, en la que Si es el silicio contenido en la unidad estructural que presenta la fórmula (a).

Los silicatos y silicatos metálicos híbridos son un aspecto preferido preferente de la presente invención, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo con reflexiones exclusivamente en valores angulares superiores a $4,0^\circ$ de 2θ , preferentemente exclusivamente valores angulares superiores a $4,7^\circ$ de 2θ , y también caracterizados por una estructura ordenada que contiene unidades estructurales que presentan la fórmula (a), en la que R es un grupo orgánico:



que posiblemente contiene uno o más elementos T seleccionados de entre los elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, VB y de metales de transición, con una proporción molar Si/(Si+T) en dicha estructura superior a 0,3 e inferior o igual a 1, en la que Si es el silicio contenido en la unidad estructural que presenta la fórmula (a), estando conectadas dichas unidades (a) entre sí y con el elemento T, en caso de encontrarse presente, por medio de los átomos de oxígeno.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los materiales de la presente invención no presentan ninguna reflexión en valores angulares (2θ) inferiores o iguales a $4,0^\circ$ en el patrón de difracción de rayos X de polvo y, según un aspecto preferente, no presentan ninguna reflexión en valores angulares (2θ) inferiores o iguales a $4,0^\circ$.

Los silicatos y silicatos metálicos híbridos que presentan una proporción Si/(Si+T) superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 1, resultan particularmente preferidos.

Los silicatos y silicatos metálicos híbridos que presentan una proporción Si/(Si+T) superior o igual a 0,5 e inferior a 1 resultan todavía más particularmente preferidos.

En el caso de que la proporción Si/(Si+T) sea igual a 1, la estructura no contiene elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, VB y de metales de transición.

Los elementos T son trivalentes o tetravalentes, se encuentran en coordinación tetrahédrica y se insertan en la estructura por medio de cuatro puentes de oxígeno, formando unidades de TO_4 . En particular, en la estructura, dichas unidades TO_4 pueden unirse por medio de dichos puentes de oxígeno no sólo a las unidades estructurales de tipo (a), sino también a sí mismas. T es preferentemente un elemento seleccionado de entre Si, Al, Fe, Ti, B, P, Ge, Ga o una mezcla de los mismos. Todavía más preferentemente, T es silicio, aluminio, hierro o mezclas de los mismos.

En el caso de que T sea un elemento trivalente en coordinación tetrahédrica, la estructura del silicato metálico híbrido de la presente invención también contiene cationes Me que neutralizarán la carga negativa correspondiente. Los cationes pueden, por ejemplo, ser cationes de metales alcalinos o alcalino-térreos, cationes de lantánidos o mezclas de los mismos. Los cationes Me de los reactivos utilizados en la síntesis también pueden encontrarse contenidos en silicatos y silicatos metálicos en los que T sea un elemento tetravalente.

Por lo tanto, los silicatos y silicatos metálicos híbridos son un aspecto preferido de la presente invención, caracterizados por la fórmula (b) siguiente:



en la que: Si es silicio contenido en la unidad estructural (a),

T es por lo menos un elemento seleccionado de entre los elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, VB y de metales de transición,

Me es por lo menos un catión que presenta una valencia n,

C es carbono,

x se encuentra comprendido entre 0 y 2,3, preferentemente entre 0 y 1,

y se encuentra comprendido entre 0 y 2,3, preferentemente entre 0 y 1,

n es la valencia del catión Me,

z se encuentra comprendido entre 0,5 y 10.

El grupo orgánico R contenido en la unidad estructural (a) puede ser un grupo hidrocarburo que presenta un número de átomos de carbono ≤ 20 . Dicho grupo hidrocarburo puede ser alifático o aromático, y también puede encontrarse sustituido con grupos que contienen heteroátomos. Los grupos alifáticos pueden ser lineales o ramificados y pueden ser tanto saturados como insaturados.

R preferentemente se selecciona de entre los grupos siguientes: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$ lineal o ramificado, $-\text{C}_4\text{H}_8-$ lineal o ramificado, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

Los silicatos orgánicos-inorgánicos y los silicatos metálicos denominados ECS-1, ECS-2, ECS-3, ECS-4, ECS-5, ECS-6 y ECS-7 son un aspecto particular de la presente invención.

En particular, los silicatos y silicatos metálicos denominados ECS-4 se caracterizan por una distribución de diámetros de poro centrada en el intervalo de los mesoporos, preferentemente comprendido en el intervalo de 2 nm a 30 nm, con paredes de poro que presentan una estructura ordenada. Los picos principales de difracción de rayos X de polvo para los materiales ECS-4 se muestran en la Tabla 1 y en la figura 1.

Tabla 1		
nº	2θ (º)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	11,6	100
2	20,6	90
3	23,4	76
4	26,9	8
5	30,0	6
6	31,3	5
7	35,5	26
8	37,8	3
9	44,7	3
10	46,9	4

Las estructuras de ECS-4 preferidas son aquellas en las que $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 1, todavía más preferentemente superior o igual a 0,5 e inferior a 1. $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$, por ejemplo, puede ser superior o igual a 0,9 e inferior o igual a 1.

En el caso de que el elemento T sea Si, la proporción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior a 0,5 e inferior a 1, por ejemplo puede ser superior o igual a 0,9 e inferior a 1. En el caso de que T sea una mezcla de Si y Al, o una mezcla de Si y Fe, la proporción molar Si/Al o Si/Fe debe ser superior o igual a 1, preferentemente la proporción molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior a 0,5 e inferior a 1.

Respecto a los silicatos y silicatos metálicos denominados ECS-1, presentan una estructura cristalina y se caracterizan por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 2 y en la figura 1.

Tabla 2		
nº	2θ (º)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	6,7	60
2	7,2	100
3	12,5	24
4	13,3	67
5	19,2	82
6	20,1	36
7	21,5	25
8	25,1	84
9	26,2	35
10	26,9	29
11	29,0	33
12	32,0	21
13	33,3	55
14	34,0	18
15	35,9	11

Respecto a los silicatos cristalinos y silicatos metálicos según la invención, denominados ECS-2, se caracterizan por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 3 y en la figura 1.

Tabla 3		
nº	2θ (º)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	9,0	100
2	12,6	71
3	13,9	2
4	14,9	5
5	18,0	18
6	19,2	12
7	21,3	6
8	23,3	44
9	23,8	7
10	24,3	7
11	25,5	6
12	25,7	13
13	26,6	18
14	30,0	7
15	34,0	5
16	39,4	5

5

Respecto a los silicatos y silicatos metálicos denominados ECS-3, son cristalinos y se caracterizan por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 4 y en la figura 1.

Tabla 4		
nº	2θ (º)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	5,6	10
2	9,3	100
3	13,3	14
4	14,2	9
5	16,3	14
6	18,5	9
7	18,8	14
8	19,8	16
9	20,5	27
10	22,5	5
11	23,4	10
12	26,5	9
13	27,3	23
14	27,7	9
15	29,0	20
16	29,8	9
17	30,5	10

Tabla 4 (continuación)		
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
18	31.4	12
19	32.1	6
20	36.4	10

Respecto a los silicatos y silicatos metálicos denominados ECS-5, son cristalinos y se caracterizan por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 5 y en la figura 3.

Tabla 5		
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	4,9	100
2	7,4	12
3	9,8	7
4	12,3	17
5	12,5	19
6	13,2	3
7	14,8	23
8	17,3	35
9	18,0	31
10	19,4	32
11	19,8	20
12	20,8	9
13	21,5	8
14	22,4	9
15	22,9	6
16	23,7	3
17	24,6	7
18	24,8	10
19	26,5	8
20	27,6	25
21	28,0	5
22	28,7	7
23	29,4	7
24	29,9	8
25	30,2	10
26	31,5	15
27	32,1	3
28	32,8	8

5

Respecto a los silicatos y silicatos metálicos denominados ECS-6, son cristalinos y se caracterizan por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 6 y en la figura 5.

Tabla 6					
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)·100]	nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	5,1	100	12	25,9	2
2	6,2	19	13	26,4	5
3	12,2	12	14	27,4	24
4	14,3	7	15	28,2	14
5	15,5	36	16	31,3	17
6	17,1	11	17	31,9	12
7	17,5	20	18	32,2	4
8	19,3	22	19	34,8	3
9	20,5	1	20	38,3	4
10	21,3	2	21	39,6	2
11	23,3	20	22	49,1	6

10 Respecto a los silicatos y silicatos metálicos denominados ECS-7, son cristalinos y se caracterizan por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 7 y en la figura 7.

Tabla 7					
n°	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)*100]	n°	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)*100]
1	4,6	20	14	22,0	3
2	7,0	100	15	23,1	7
3	9,3	11	16	24,6	7
4	11,5	7	17	25,6	2
5	12,2	3	18	26,0	2
6	13,4	3	19	26,2	3
7	14,1	18	20	26,8	6
8	14,8	14	21	27,5	11
9	16,3	23	22	28,4	6
10	18,1	2	23	29,2	5
11	18,3	10	24	29,7	3
12	20,7	3	25	30,1	6
13	20,8	4	26	33,0	6

Las estructuras del tipo ECS-1, ECS-2, ECS-3, ECS-5, ECS-6 y ECS-7 en las que Si/(Si+T) es superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 0,9, más particularmente aquéllas en las que el elemento T es silicio, aluminio o hierro, resultan preferentes.

5

Todos los patrones de difracción de rayos X de polvo de los materiales ECS-1, ECS-2, ECS-3, ECS-4, ECS-5, ECS-6 y ECS-7 mencionados anteriormente se registraron por medio de un goniómetro vertical provisto de un sistema de recuento de impulsos electrónicos y utilizando radiación de CuKα (λ=1,54178 Å).

10

El análisis por medio de RMN-MAS-²⁹Si de los silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención permitió revelar la presencia de enlaces Si-C. Es conocido, de hecho, que en la espectroscopia RMN-MAS-²⁹Si, el desplazamiento químico de los sitios del tipo Si(OT)_{4-x}(OH)_x (en el que T=Si o Al y x se encuentra comprendido entre 0 y 3), se encuentra dentro del intervalo de -90 ppm a -120 ppm (G. Engelhardt, D. Michel, "High-resolution Solid-State NMR of silicates and zeolites", Wiley, New York, 1987, páginas 148 a 149), mientras que el desplazamiento químico de los sitios del tipo C-Si(OT)_{3-x}(OH)_x (en el que x se encuentra comprendido entre 0 y 2), es decir, átomos de silicio unidos a un átomo de carbono, es inferior, en valor absoluto, a -90 ppm, y se encuentra comprendido, por ejemplo, entre -50 ppm y -90 ppm (S. Inakagy, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, Nature Vol. 416 pág. 304, 21 de marzo de 2002). Según lo expuesto anteriormente, los silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos de la presente invención, preparados utilizando disilanos como fuente de silicio, muestran, en el análisis de RMN-MAS-²⁹Si, señales cuyos desplazamientos químicos descienden hasta valores absolutos inferiores a -90 ppm, en particular de entre -40 ppm y -90 ppm, preferentemente de entre -50 ppm y -90 ppm.

15

20

La figura 2 muestra que los espectros de RMN-MAS-²⁹Si de los silicatos y silicatos metálicos híbridos, objeto de la presente invención, del tipo ECS-1, ECS-2, ECS-3 y ECS-4, preparados utilizando únicamente disilanos como fuente de silicio, y en comparación con los espectros de zeolitas tradicionales: una silicalita S-1, una zeolita de la familia MFI, y una zeolita Beta (Si/Al=12) perteneciente a la familia BEA. Las figuras 4, 6 y 8 muestran el espectro de RMN-MAS-²⁹Si del silicato metálico híbrido, objeto de la presente invención, del tipo ECS-5, ECS-6 y ECS-7, respectivamente.

25

Tal como puede apreciarse en dichas figuras, los desplazamientos químicos de los compuestos que únicamente contienen SiO₄ tetrahédrico, tal como en el caso de la silicalita S-1 o la zeolita Beta, se encuentran comprendidos entre -100 ppm y -120 ppm. En el caso de los silicatos y silicatos metálicos híbridos del tipo ECS-1, ECS-2, ECS-3, ECS-4 y ECS-5, objeto de la presente invención, preparados utilizando únicamente disilanos como fuente de silicio, las señales principalmente se encuentran comprendidas entre -50 ppm y -90 ppm, mientras que para los materiales de los tipos ECS-6 y ECS-7, preparados utilizando disilanos únicamente como fuente de silicio, se encuentran comprendidas principalmente entre -40 ppm y -90 ppm, y para todos los materiales de la presente invención, existen muy pocas señales que presenten desplazamientos inferiores a -90 ppm, indicando que sólo se encuentran implicados unos cuantos átomos de silicio en cuatro enlaces Si-O y prácticamente la totalidad del silicio se encuentra presente en forma de una unidad estructural (a), manteniendo, por lo tanto, la integridad de los enlaces Si-C contenidos en el disilano de partida.

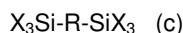
30

35

40

Los disilanos utilizados en la preparación de los silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención presentan la fórmula (c) siguiente:

45



en la que R es un grupo orgánico y X es un sustituyente que puede hidrolizarse.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, R puede ser un grupo hidrocarburo que presente un número de átomos de carbono inferior o igual a 20. Dicho grupo hidrocarburo puede ser alifático o aromático, y puede sustituirse con

50

grupos que contengan heteroátomos. Los grupos alifáticos pueden ser lineales o ramificados, saturados o insaturados.

5 R preferentemente se selecciona de entre los grupos siguientes: $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$ lineal o ramificado, $-\text{C}_4\text{H}_8-$ lineal o ramificado, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_4-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-$, $-\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$.

10 X puede ser un grupo alcóxido que presente la fórmula $-\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$, en la que m es un número entero seleccionado de entre 1, 2, 3 ó 4, o puede ser un halógeno seleccionado de entre cloro, bromo, flúor y yodo. X preferentemente es un grupo alcóxido.

Los compuestos que presentan la fórmula (c) utilizados preferentemente son:

15 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
20 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
25 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

En el caso de silicatos metálicos híbridos que contienen uno o más elementos del tipo T, la mezcla de reacción contiene una fuente de cada uno de dichos elementos.

30 El procedimiento para preparar silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención comprende:

1) añadir un disilano que presente la fórmula (c) a una mezcla acuosa que contiene por lo menos un hidróxido de por lo menos un metal M seleccionado de entre los metales alcalinos y/o alcalino-térreos y posiblemente una o más fuentes de uno o más elementos T seleccionados de entre los elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, VB y de metales de transición,

2) mantener la mezcla bajo condiciones hidrotermales, bajo presión autógena, durante un periodo de tiempo suficiente para formar un material sólido,

40 3) recuperar el sólido y secarlo.

En la etapa 1), opcionalmente, además del hidrógeno de metal Me, pueden encontrarse presentes una o más sales del metal Me.

45 La mezcla de la etapa (1) se prepara mediante la mezcla de los reactivos en las proporciones siguientes, expresadas como proporciones molares:

50 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior a 0,3 e inferior o igual a 1 y preferentemente se encuentra comprendida entre 0,5 y 1
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,05$ a 5
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,05$ a 2
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 100$

en las que Si es el silicio contenido en el disilano que presenta la fórmula (c), T y Me presentan los significados indicados anteriormente.

55 Todavía más preferentemente, la mezcla de la etapa (1) se prepara mediante la mezcla de los reactivos en las proporciones siguientes, expresadas como proporciones molares:

60 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior o igual a 0,5 e inferior a 1
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,05$ a 5
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,05$ a 2
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 100$

65 en las que Si es el silicio contenido en el disilano que presenta la fórmula (c), T y Me presentan los significados indicados anteriormente.

Para los materiales de los tipos ECS-1, ECS-2, ECS-3 y ECS-5, se utilizan preferentemente las proporciones molares siguientes:

- 5 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,5 \text{ a } 0,9$
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

- 10 en las que preferentemente se utiliza el disilano-1,4-bis(trietoxisilil)benceno para preparar los materiales ECS-1, ECS-2 y ECS-3 y preferentemente se utiliza el disilano-4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-bifenilo para preparar el material ECS-5.

Todavía más preferentemente, para el material del tipo ECS-1, se utilizan las proporciones molares siguientes:

- 15 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,5 \text{ a } 0,7$
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1,5$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 0,25$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

- 20 Preferentemente, $\text{Me}=\text{Na}$ y $\text{T}=\text{Al}$, Si o Fe y la mezcla se mantiene, en la etapa (2) bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, durante un periodo de 2 a 28 días.

Para el material del tipo ECS-2, preferentemente se utilizan las proporciones molares siguientes:

- 25 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,7 \text{ a } 0,9$, todavía más preferentemente, superiores a 0,7 e inferiores o iguales a 0,9
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,25 \text{ a } 1,5$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,25 \text{ a } 1$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

- 30 Preferentemente $\text{Me}=\text{Na}$ o $\text{Na}+\text{Li}$ y $\text{T}=\text{Al}$, Si o Fe, y la mezcla se mantiene en la etapa (2) bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, durante un periodo de 2 a 50 días.

Para el material del tipo ECS-3, preferentemente se utilizan las proporciones molares siguientes:

- 35 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,5 \text{ a } 0,9$
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2,0$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

- 40 en las que Me es una mezcla de $\text{Na}+\text{K}$ y $\text{T}=\text{Al}$, Si o Fe, y la mezcla se mantiene en la etapa (2) bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, durante un periodo de 2 a 50 días.

Para la preparación de materiales del tipo ECS-4, se utilizan preferentemente las proporciones molares siguientes:

- 45 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,9 \text{ a } 1$, preferentemente superior a 0,9 e inferior a 1
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

- 50 En particular, para la preparación de materiales del tipo ECS-4, en el caso de que T sea Al o Fe, se utilizan preferentemente las proporciones molares siguientes:

- 55 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=\text{superior o igual a } 0,9 \text{ e inferior a } 1$
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

y se utiliza preferentemente el 1,4-bis(trietoxilil)benceno como disilano.

- 60 Para la preparación de materiales del tipo ECS-4, en el caso de que T sea Si o una mezcla de Si+Al o Si+Fe caracterizada por una proporción molar Si/Al o $\text{Si}/\text{Fe} \geq 1$, se utilizan asimismo las proporciones molares siguientes:

- 65 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=\text{superior a } 0,5 \text{ e inferior a } 1$
 $\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

y se utiliza preferentemente el 1,4-bis(trietoxisilil)benceno como disilano. Para la preparación de materiales ECS-4 en los que Si se encuentra en cantidad suficiente para que $Si/Si+T$ sea superior o igual a 0,9 e inferior a 1, se utiliza la mezcla de síntesis anterior en la que la proporción $Si/Si+T$ debe ser superior o igual a 0,9 e inferior a 1.

Para la preparación de materiales del tipo ECS-5, se utilizan preferentemente las proporciones molares siguientes:

$Si/(Si+T)=0,5$ a $0,9$

$Me^+/Si=0,1$ a $2,0$

$OH^-/Si=0,1$ a 1

$H_2O/Si=3$ a 50

y se utiliza preferentemente el 4,4-bis(trietoxisilil)-1,1'-difenilo como disilano.

Para la preparación de materiales del tipo ECS-6, preferentemente se utilizan las proporciones molares siguientes:

$Si/(Si+T)=0,5$ a $0,9$

$Me^+/Si=0,1$ a 2

$OH^-/Si=0,1$ a 1

$H_2O/Si=3$ a 50

y se utiliza preferentemente el 1,4-bis(trietoxisilil)benceno como disilano.

Para la preparación de materiales del tipo ECS-7, preferentemente se utilizan las proporciones molares siguientes:

$Si/(Si+T)=0,5$ a $0,9$

$Me^+/Si=0,1$ a 2

$OH^-/Si=0,1$ a 1

$H_2O/Si=3$ a 50

y se utiliza preferentemente el 1,3-bis(trietoxisilil)propano como disilano.

Un aspecto caracterizador del procedimiento de preparación de los materiales de la presente invención es que se opere en ausencia de moldes o surfactantes.

Las fuentes del elemento T, en las que T presenta los significados expuestos anteriormente y preferentemente puede ser Si, Al, Fe, Ti, B, P, Ge, Ga o una mezcla de los mismos, pueden ser las sales o alcóxidos solubles correspondientes. En particular, en el caso de que T sea silicio, las fuentes que pueden utilizarse convenientemente son tetraalquilortosilicato, silicato sódico y sílice coloidal; en el caso de que T sea aluminio, las fuentes que pueden utilizarse convenientemente son: isopropilato de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio o $NaAlO_2$; en el caso de que T sea hierro, las fuentes que pueden utilizarse convenientemente son etóxido de hierro, nitrato de hierro y sulfato de hierro.

El hidróxido de metal alcalino es preferentemente hidróxido sódico y/o hidróxido potásico.

En la etapa (2) del procedimiento de la presente invención, la mezcla se mantiene en un autoclave, bajo condiciones hidrotermales, bajo presión autógena, y posiblemente bajo agitación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 70°C y 180°C , todavía más preferentemente comprendida entre 80°C y 150°C , durante un periodo de tiempo de 1 a 50 días.

Al final de la reacción, la fase sólida se separó de la mezcla madre por medio de técnicas convencionales, por ejemplo la filtración, se lavó con agua desmineralizada y se sometió a secado, preferentemente llevado a cabo a una temperatura comprendida entre 50°C y 80°C , durante un periodo de tiempo suficiente para eliminar el agua por completo, o sustancialmente por completo, comprendido preferentemente entre 2 y 24 horas.

Los materiales así obtenidos pueden someterse a tratamiento de intercambio iónico siguiendo métodos tradicionales, con el fin de obtener, por ejemplo, la forma ácida correspondiente, o intercambiarse con otros metales Me, por ejemplo metales alcalinos, alcalino-térreos o lantánidos.

Los materiales de la presente invención pueden someterse a tratamiento de conformado, unión o deposición de capa fina siguiendo técnicas descritas en la literatura.

Los materiales de la presente invención pueden utilizarse como tamices moleculares, adsorbentes, en el campo de la catálisis, de la electrónica, de los sensores y en el sector de la nanotecnología.

Los ejemplos siguientes se proporcionan a título no limitativo para proporcionar una mejor descripción de la

invención.

Ejemplo 1

5 Síntesis de una muestra de ECS-4

Se disolvieron 0,5 g de KOH y 0,14 g de isopropóxido de aluminio en 11,8 g de agua desmineralizada. Se añadieron 12,0 g de bis(trietoxisilil)benceno, cuya fórmula química se proporciona a continuación, a la solución límpida:



Las proporciones molares entre los reactivos son las siguientes:

$$15 \quad \begin{aligned} \text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) &= 0,99, \text{ en la que } T=\text{Al} \\ \text{K}^+/\text{Si} &= 0,15 \\ \text{OH}^-/\text{Si} &= 0,15 \\ \text{H}_2\text{O}/\text{Si} &= 11 \end{aligned}$$

20 en la que Si es el silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno. Se dejó la mezcla bajo agitación durante aproximadamente 1 hora a una temperatura de entre 30°C y 40°C, y después se cargó en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C. La mezcla se dejó bajo estas condiciones de reacción hidrotermal durante un periodo de cuatro días.

25 Al final del tratamiento se enfrió el autoclave, la suspensión contenida en el mismo se filtró y se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas. El análisis químico de la muestra lavada y secada presentaba la composición molar siguiente:

$$1 \text{ Si} \cdot 0,01 \text{ Al} \cdot 0,02 \text{ K} \cdot 2,95 \text{ C}$$

30 El patrón de difracción de rayos X de polvo del material ECS-4 obtenido de esta manera, registrado por medio de un goniómetro vertical provisto de un sistema de recuento de impulsos electrónicos y utilizando radiación CuK α ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) se muestra en la figura 1. Presenta cuatro reflexiones bien definidas, tal como se muestra en la Tabla 1. En comparación con los materiales descritos en Inagaki *et al.*, Nature 416:304-307 (21 de marzo de 2002), la señal a aproximadamente 20,6° (2 θ) se encuentra bien definida, mientras que no existen reflexiones a 2 $\theta \leq 4,0^\circ$ y, en particular, tampoco existen reflexiones a 2 $\theta \leq 4,7^\circ$.

35 Las características morfológicas del material se determinaron por medio de isotermas de adsorción/desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido, utilizando un instrumento ASAP 2010 (Micromeritics). La muestra se pretrató a 60°C bajo vacío durante 16 horas. Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ eran del tipo IV, con histéresis de H₂, y se muestran en la figura 9, en la que aparece la presión relativa en las abscisas (expresada como p/p⁰) y el volumen de N₂ absorbido (expresado como Nm/g) aparece en la ordenada. La muestra de ECS-4 presenta un área superficial igual a 360 m²/g y un volumen de poro de 0,62 ml/g.

45 Un análisis de la porosidad de la muestra indica una distribución de diámetros de poro centrada en el rango de los mesoporos, con un diámetro medio de aproximadamente 70 Å. La distribución acumulativa de los poros se muestra en la figura 10, el diámetro de poro (expresado en Angstroms), en las abscisas, y el volumen acumulativo de poro (expresado como Nm/g) en la ordenada.

50 La presencia de histéresis, la ausencia de reflexiones en 2 $\theta \leq 4,0^\circ$ y, en particular, la ausencia de reflexiones en 2 $\theta \leq 4,7^\circ$ y la definición de la señal en aproximadamente 20,6° (2 θ) muestra características morfológicas bastante diferentes a las de los materiales descritos en Inagaki *et al.*, Nature 416:304-307 (21 de marzo de 2002).

55 Los espectros de RMN-MAS-²⁹Si de todos los ejemplos se recogieron a 59 MHz (con desacoplamiento de ¹H) con un instrumento Bruker ASX-300, encontrándose las muestras contenidas en un rotor-soporte de muestras de circonio de 7 mm, girando a 5 kHz; los desplazamientos químicos se definieron con respecto a la referencia de tetrakis(trimetilsilil)silano a -9,8 ppm y a -135,2 ppm.

60 Un análisis de la muestra, proporcionado en la figura 2, muestra desplazamientos químicos de las señales en -50 ppm y en -90 ppm, y no se observan señales en desplazamientos inferiores a -90 ppm, indicando que no se encuentra implicado ningún átomo de silicio en los cuatro enlaces Si-O. Por lo tanto, todos los átomos de silicio presentes en la muestra de ECS-4 se encuentran unidos a un átomo de carbono.

Ejemplo 2**Síntesis de una muestra de ECS-1**

5 Se disolvieron 0,36 g de NaOH en 11,8 g de agua desmineralizada. La solución límpida obtenida de esta manera se calentó a aproximadamente 60°C y se añadieron 4,88 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃) bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. A continuación, la solución se enfrió hasta nuevamente la temperatura ambiente y se añadieron 12,0 g de bis(trietoxisilil)benceno al medio de reacción. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

10 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0,54$, en la que $T=\text{Al}$
 $\text{Na}^+/\text{Si}=1,02$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,15$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=11$

15 en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 7 días.

20 Al final del tratamiento, se enfrió el autoclave, se filtró la suspensión contenida en el mismo y se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas. El análisis químico de la muestra lavada y secada mostraba la composición molar siguiente:

25 $1 \text{ Si} \cdot 0,91 \text{ Al} \cdot 0,73 \text{ Na} \cdot 2,87 \text{ C}$

Se proporciona el patrón de difracción de rayos X de polvo en la figura 1 y en la Tabla 2; muestra que la muestra de ECS-1 es cristalina, con un grado de orden superior al de los materiales ECS-4. Los espectros de RMN-MAS-²⁹Si proporcionados en la figura 2 muestran que los desplazamientos químicos de las señales se encuentran comprendidos entre -50 ppm y -90 ppm, por lo tanto la totalidad del silicio presente en ECS-1 se encuentra implicado en los enlaces C-SiO₃, mientras que no se observan señales en desplazamientos químicos inferiores a -90 ppm, lo que excluye la presencia de sitios de SiO₄.

35 Tras el pretratamiento a 60°C bajo vacío durante 16 horas, la muestra presentaba un área superficial igual a 350 m²/g y un volumen de poro de 0,73 ml/g.

Ejemplo 3**Síntesis de una muestra de ECS-2**

40 Se disolvieron 0,59 g de NaOH en 11,8 g de agua desmineralizada. Se añadieron 2,44 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃) a la solución límpida obtenida de esta manera, bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. Finalmente, se añadieron 12,0 g de bis(trietoxisilil)benceno a la reacción. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

45 $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0,70$, en la que $T=\text{Al}$
 $\text{Na}^+/\text{Si}=0,68$
 $\text{OH}^-/\text{Si}=0,25$
 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=11$

50 en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 28 días.

55 Al final del tratamiento, se enfrió el autoclave, se filtró la suspensión contenida en el mismo y se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas. El análisis químico de la muestra lavada y secada mostraba la composición molar siguiente:

60 $1,00 \text{ Si} \cdot 0,44 \text{ Al} \cdot 0,53 \text{ Na} \cdot 2,53 \text{ C}$

Se proporciona el patrón de difracción de rayos X de polvo en la figura 1 y en la Tabla 3, mostrando que la muestra de ECS-2 es cristalina y está principalmente constituida por la nueva fase de ECS-2 y una cantidad menor de una zeolita conocida, la sodalita.

65 Los espectros de RMN-MAS-²⁹Si proporcionados en la figura 2 muestran que el silicio presente en la muestra de

ECS-2 se encuentra implicada en los enlaces C-SiO₃, con la excepción de una parte inferior (aproximadamente 14%) atribuida a sitios de SiO₄ de la sodalita, observados en el análisis de XRD.

Tras el pretratamiento a 60°C bajo vacío durante 16 horas, la muestra presentaba un área superficial igual a 25 m²/g.

Ejemplo 4

Síntesis de una muestra de ECS-3

Se disolvieron 0,50 g de KOH en 11,8 g de agua desmineralizada. Se añadieron 4,88 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃) a la solución límpida obtenida de esta manera, bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. Finalmente, se añadieron 12,0 g de bis(trietoxisilil)benceno a la reacción. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

Si/(Si+Al)=0,54, en la que T=Al
 Na⁺/Si=0,87
 K⁺/Si=0,15
 OH⁻/Si=0,15
 H₂O/Si=11

en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 7 días.

Al final del tratamiento, se enfrió el autoclave, la suspensión contenida en el mismo se filtró, y el sólido se lavó con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas. El análisis químico de la muestra lavada y secada mostraba la composición molar siguiente:

1 Si · 0,96 Al · 0,72 Na · 0,22 K · 2,85 C

El difractograma proporcionado en la figura 1 y en la Tabla 4 muestra que la muestra de ECS-3 es cristalina. Los espectros de RMN-MAS-²⁹Si proporcionados en la figura 2 muestran que el desplazamiento químico de las señales se encuentra comprendido entre -50 ppm y -90 ppm; por lo tanto, la totalidad del silicio presente en la muestra de ECS-3 se encuentra implicado en enlaces C-SiO₃, mientras que no se observan señales en desplazamientos químicos inferiores a -90 ppm y, en consecuencia, puede descartarse la presencia de sitios de SiO₄.

Tras el pretratamiento a 60°C bajo vacío durante 16 horas, la muestra mostraba un área superficial igual a 105 m²/g y un volumen de poro de 0,11 ml/g.

Ejemplo 5

Síntesis de una muestra de ECS-3

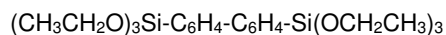
Se repitió la síntesis expresada en el Ejemplo 4 mediante cristalización de la mezcla de reactivos a 140°C durante 7 días. Se observó la presencia de la fase de ECS-3 asociada a una fase secundaria no identificada a partir del difractograma de XRD.

El espectro de RMN-MAS-²⁹Si proporcionado en la figura 2 muestra que la totalidad del silicio se encuentra implicado en enlaces C-SiO₃.

Ejemplo 6

Síntesis de una muestra de ECS-5

Se disolvieron 0,56 g de NaOH en 5,56 g de agua desmineralizada. Se añadieron 1,15 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃) a la solución límpida así obtenida, bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. Al final, se añadieron a la reacción 6,72 g de 4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-difenilo, cuya fórmula química es la siguiente:



La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

Si/(Si+Al)=0,70, en la que T=Al
 Na⁺/Si=0,93

OH⁻/Si=0,50
H₂O/Si=11

en las que Si es silicio derivado de 4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-difenilo.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio, en un horno calentado a 100°C durante 14 días.

Al final del tratamiento se enfrió el autoclave, se filtró la suspensión contenida en el mismo, se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas.

El difractograma proporcionado en la figura 3 y en la Tabla 5 muestra que la muestra de ECS-5 es cristalina. El espectro de RMN-MAS-²⁹Si proporcionado en la figura 4 muestra los desplazamientos químicos de las señales entre -50 ppm y -90 ppm; por lo tanto, en la muestra de ECS-5 la totalidad del silicio presente se encuentra implicado en enlaces C-SiO₃, mientras que no se observan señales con desplazamientos químicos inferiores a -90 ppm y en consecuencia puede descartarse la presencia de sitios de SiO₄.

Tras el pretratamiento a 60°C bajo vacío durante 16 horas, la muestra presentaba un área superficial igual a 210 m²/g y un volumen de poro de 0,56 ml/g.

Ejemplo 7

Síntesis de una muestra de ECS-6

Se disolvieron 0,36 g de NaOH en 11,81 g de agua desmineralizada. La solución límpida así obtenida se calentó a aproximadamente 60°C y se añadieron 4,88 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃), bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. Se enfrió nuevamente la solución hasta la temperatura ambiente y finalmente se añadieron a la reacción 11,15 g de 1,4-bis(trietoxisilil)benceno. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

Si/(Si+Al)=0,70, en la que T=Al
Na⁺/Si=1,02
OH⁻/Si=0,15
H₂O/Si=11

en las que Si es silicio derivado de 1,4-bis(trietoxisilil)benceno.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 14 días.

Al final del tratamiento el autoclave se enfrió, se filtró la suspensión contenida en el mismo y el sólido se lavó con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas.

El patrón de difracción de rayos X de polvo se proporciona en la figura 5 y en la Tabla 6; muestra que ECS-6 es cristalino.

Los espectros de RMN-MAS-²⁹Si proporcionados en la figura 6 muestran que los desplazamientos químicos de las señales se encuentran comprendidos entre -40 ppm y -90 ppm; por lo tanto, la totalidad del silicio presente en la muestra de ECS-6 se encuentra implicado en enlaces C-SiO₃, y no se observan señales con desplazamientos químicos inferiores a -90 ppm; por lo tanto, puede descartarse la presencia de sitios de SiO₄.

Tras el pretratamiento a 60°C bajo vacío durante 16 horas, la muestra presentaba un área superficial igual a 25 m²/g.

Al final del tratamiento se enfrió el autoclave, se filtró la suspensión contenida en el mismo, se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a aproximadamente 60°C durante aproximadamente dos horas.

El patrón de difracción de rayos X de polvo se proporciona en la figura 5 y en la Tabla 6, y muestra que la muestra de ECS-6 es cristalina.

Los espectros de RMN-MAS-²⁹Si proporcionados en la figura 6 muestran que los desplazamientos químicos de las señales se encuentran comprendidos entre -40 ppm y -90 ppm; por lo tanto, la totalidad del silicio presente en la muestra de ECS-6 se encuentra implicado en los enlaces C-SiO₃, y no se observan señales con desplazamientos químicos inferiores a -90 ppm; por lo tanto, puede descartarse la presencia de sitios de SiO₄.

La muestra, tras el tratamiento a 60°C bajo vacío durante 16 horas, presentaba un área superficial igual a 25 m²/g.

Ejemplo 8**Síntesis de una muestra de ECS-7**

Se disolvieron 0,20 g de NaOH en 6,47 g de agua desmineralizada. La solución límpida así obtenida se calentó a aproximadamente 60°C y se añadieron 2,68 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃), bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. Se enfrió la solución hasta la temperatura ambiente y finalmente se añadieron 4,65 g de bis(trietoxisilil)propano a la reacción. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

$\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0,54$, en la que $T=\text{Al}$

$\text{Na}^+/\text{Si}=1,02$

$\text{OH}^-/\text{Si}=0,15$

$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=11$

en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)propano.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 7 días.

Al final del tratamiento se enfrió el autoclave, se filtró la suspensión contenida en el mismo y se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas.

El patrón de difracción de rayos X de polvo se proporciona en la figura 7 y en la Tabla 7; muestra que ECS-7 es cristalino.

Los espectros de RMN-MAS-²⁹Si proporcionados en la figura 8 muestran que los desplazamientos químicos de las señales se encuentran comprendidos entre -40 ppm y -90 ppm; por lo tanto, la totalidad del silicio presente en la muestra de ECS-7 se encuentra implicado en enlaces C-SiO₃, y no se observan señales con desplazamientos químicos inferiores a -90 ppm; por lo tanto, puede descartarse la presencia de sitios de SiO₄ (el pico en -140 ppm se debe a la banda de rotación).

La muestra, tras el tratamiento a 60°C bajo vacío durante 16 horas, presentaba un área superficial igual a 42 m²/g.

Ejemplo 9**Síntesis de una muestra de ECS-1**

Se disolvieron 0,65 g de NaOH en 12,95 g de agua desmineralizada. La solución límpida así obtenida se calentó a aproximadamente 60°C y se añadieron 0,54 g de Na₂SO₄ y 2,69 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃), bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. Se enfrió nuevamente la solución hasta la temperatura ambiente y finalmente se añadieron 13,18 g de bis(trietoxisilil)benceno a la reacción. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

$\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0,70$, en la que $T=\text{Al}$

$\text{Na}^+/\text{Si}=0,8$

$\text{OH}^-/\text{Si}=0,25$

$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=11$

en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 7 días.

Al final del tratamiento, se enfrió el autoclave, se filtró la suspensión contenida en el mismo y se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas.

El patrón de difracción de rayos X de polvo de la muestra obtenido era típico de la fase de ECS-1.

Ejemplo 10**Síntesis de una muestra de ECS-2**

Se disolvieron 0,35 g de LiOH en 11,81 g de agua desmineralizada. La solución límpida así obtenida se calentó a aproximadamente 60°C y se añadieron 2,44 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃), bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. La solución se enfrió hasta nuevamente la temperatura

ambiente y finalmente se añadieron 12,00 g de bis(trietoxisilil)benceno a la reacción. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

Si/(Si+Al)=0,70, en la que T=Al

Na/Si=0,43

Li⁺/Si=0,25

OH⁻/Si=0,25

H₂O/Si=11

en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 28 días.

Al final del tratamiento, se enfrió el autoclave, se filtró la suspensión contenida en el mismo y se lavó el sólido con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas.

El patrón de difracción de rayos X de polvo demuestra que la muestra obtenida consistía de la fase de ECS-2.

Ejemplo 11

Síntesis de una muestra de ECS-3

Se disolvieron 1,17 g de KOH en 21,48 g de agua desmineralizada. La solución límpida así obtenida se calentó a aproximadamente 60°C y se añadieron 4,88 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃), bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. La solución se enfrió hasta nuevamente la temperatura ambiente y finalmente se añadieron a la reacción 12,00 g de bis(trietoxisilil)benceno. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

Si/(Si+Al)=0,54, en la que T=Al

Na/Si=0,87

K/Si=0,35

OH⁻/Si=0,35

H₂O/Si=20

en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

Se subdividió la muestra y se cargó en tres autoclaves de acero inoxidable que se introdujeron en un horno calentado a 100°C y se sometieron a un movimiento oscilatorio durante un periodo de 4, 7 y 14 días.

Al final del tratamiento, se enfrió el autoclave, se filtraron las suspensiones contenidas en el mismo y se lavaron los sólidos con agua desmineralizada y se secaron a 60°C durante aproximadamente dos horas.

El patrón de difracción de rayos X de polvo de la muestra que la totalidad de la muestra obtenida estaba constituida por la fase de ECS-3.

Ejemplo 12

Síntesis de una muestra de ECS-4 en la que T es una mezcla de Al y Si

Se disolvieron 0,36 g de NaOH en 21,48 g de agua desmineralizada. La solución límpida obtenida de esta manera se calentó a aproximadamente 60°C y se añadieron 2,44 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃), bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. La solución se enfrió hasta nuevamente la temperatura ambiente y finalmente se añadió a la reacción una mezcla de 5,40 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y 12,00 g de bis(trietoxisilil)benceno. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

Si/(Si+Al)=0,54, en la que T es una mezcla equimolecular de Si derivado de TEOS y Al

Na⁺/Si=0,58

OH⁻/Si=0,15

H₂O/Si=11

en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

Se subdividió la muestra y se cargó en dos autoclaves de acero inoxidable sometidos a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 7 y 28 días.

Al final del tratamiento, se enfriaron los autoclaves, se filtraron las suspensiones contenidas en los mismos y se lavaron los sólidos con agua desmineralizada y se secaron a 60°C durante aproximadamente dos horas.

- 5 El patrón de difracción de rayos X de polvo muestra que la totalidad de las muestras obtenidas estaba constituida por la fase de ECS-4. Los desplazamientos químicos de las señales del espectro de RMN-MAS-²⁹Si se encontraban comprendidos entre -50 ppm y -110 ppm. Aproximadamente 50% de los moles de Si eran sitios de SiO₄, con señales en -90 ppm, -99 ppm y -109 ppm.

10 Ejemplo 13

Síntesis de una muestra de ECS-4 en la que T es Si

- 15 Se disolvieron 0,59 g de NaOH en 11,81 g de agua desmineralizada, y finalmente se añadió a la reacción una mezcla de 5,40 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y 12,00 g de bis(trietoxisilil)benceno. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

Si/(Si+Al)=0,70, en la que T es Si derivado de TEOS

Na⁺/Si=0,25

- 20 OH⁻/Si=0,25

H₂O/Si=11

en las que Si es silicio derivado de bis(trietoxisilil)benceno.

- 25 Se subdividió la muestra y se cargó en dos autoclaves de acero inoxidable sometidos a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 7 y 28 días.

Al final del tratamiento, se enfriaron los autoclaves, se filtraron las suspensiones contenidas en los mismos y se lavaron los sólidos con agua desmineralizada y se secaron a 60°C durante aproximadamente dos horas.

- 30 El patrón de difracción de rayos X de polvo demuestra que la totalidad de las muestras obtenidas estaba constituida por la fase de ECS-4. Los desplazamientos químicos de las señales del espectro de RMN-MAS-²⁹Si se encontraban comprendidos entre -50 ppm y -110 ppm. Aproximadamente 25% de los moles de Si eran de sitios de SiO₄, con señales en -90 ppm y -99 ppm.

35 Ejemplo 14

Síntesis de una muestra de ECS-5

- 40 Se disolvieron 0,72 g de KOH en 5,06 g de agua desmineralizada. Se añadieron 2,44 g de NaAlO₂ (54% en peso de Al₂O₃) a la solución límpida obtenida de esta manera, bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución límpida o ligeramente gelatinosa. Finalmente se añadieron a la reacción 6,12 g de 4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-bifenilo, cuya fórmula química es la siguiente:

- 45
$$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$$

ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y 12,00 g de bis(trietoxisilil)benceno. La mezcla así obtenida presentaba la composición siguiente, expresada como proporciones molares:

- 50 Si/(Si+Al)=0,54

Na⁺/Si=0,87

K⁺/Si=0,50

OH⁻/Si=0,50

H₂O/SiO₂=11

- 55 en las que Si es silicio derivado del 4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-bifenilo.

Se cargó la muestra en un autoclave de acero inoxidable sometido a un movimiento oscilatorio en un horno calentado a 100°C durante un periodo de 14 días.

- 60 Al final del tratamiento, se enfrió el autoclave, se filtraron las suspensiones contenidas en el mismo y el sólido se lavó con agua desmineralizada y se secó a 60°C durante aproximadamente dos horas.

El patrón de difracción de rayos X de polvo demuestra que la muestra obtenida consiste de la fase de ECS-5.

Ejemplo 15

La capacidad de adsorción de CH₄ a 30°C entre 0,1 y 25 bar se evaluó para la muestra del Ejemplo 1, tras el pretratamiento a 60°C durante una noche, bajo vacío, obteniendo los valores indicados a continuación:

5

Capacidad de adsorción	
P (bar)	CH ₄ (ml/g)
0,1	0,2
4,8	6,0
15,0	12,9
24,9	17,6

Ejemplo 16

Se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ a 30°C entre 0,1 y 25 bar en la muestra del Ejemplo 1, tras el pretratamiento a 60°C durante una noche, bajo vacío, obteniendo los valores indicados a continuación:

10

Capacidad de adsorción	
P (bar)	CO ₂ (ml/g)
0,1	0,2
4,9	23,2
15,0	45,9
25,0	61,1

Ejemplo 17

Se evaluó la capacidad de adsorción de H₂ a 30°C entre 0,1 y 110 bar en la muestra del Ejemplo 1, tras el pretratamiento a 60°C durante una noche, bajo vacío, obteniendo los valores indicados a continuación:

15

Capacidad de adsorción a 30°C	
P (bar)	H ₂ (ml/g)
0,1	0,2
79,8	39,5
109,6	45,1

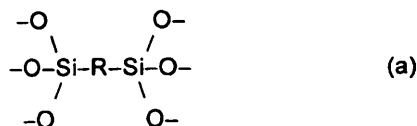
Ejemplo 18

Se evaluó la capacidad de adsorción de CO₂ a 30°C bajo presión en la muestra del Ejemplo 2, tras el pretratamiento a 60°C durante una noche, bajo vacío, obteniendo, a 15,1 bar de presión, una capacidad de adsorción de 47,2 ml/g.

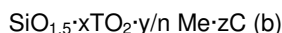
20

REIVINDICACIONES

1. Silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos denominados ECS, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo con reflexiones exclusivamente en valores angulares superiores a $4,0^\circ$ de 2θ , y por una estructura ordenada que contiene unidades estructurales que presentan la fórmula (a), en la que R es un grupo orgánico:



2. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 1, caracterizados por un difractograma de rayos X con reflexiones exclusivamente en valores angulares superiores a $4,7^\circ$ de 2θ .
3. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 1 ó 2, en los que dichas unidades (a) se encuentran conectadas entre sí y con el elemento T, en caso de encontrarse presente, por medio de los átomos de oxígeno.
4. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizados por señales en el espectro de RMN-MAS- ^{29}Si cuyos desplazamientos químicos se encuentran comprendidos entre -40 ppm y -90 ppm.
5. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 4, caracterizados por señales en el espectro de RMN-MAS- ^{29}Si cuyos desplazamientos químicos se encuentran comprendidos esencialmente entre -40 y -90 ppm.
6. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 4 ó 5, cuyos desplazamientos químicos se encuentran comprendidos entre -50 y -90 ppm.
7. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 1, 2 ó 3, en los que la proporción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 1.
8. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 1, 2 ó 3, en los que T es un elemento seleccionado de entre Si, Al, Fe, Ti, B, P, Ge, Ga o una mezcla de los mismos.
9. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 1, 2 ó 3, que contienen cationes metálicos.
10. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 3, caracterizados por la fórmula (b) siguiente:



en la que Si es el silicio contenido en la unidad estructural (a),

T es por lo menos un elemento seleccionado de entre los elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, VB y metales de transición,

Me es por lo menos un catión que presenta una valencia n

C es carbono

x se encuentra comprendido entre 0 y 2,

y se encuentra comprendido entre 0 y 2,

n es la valencia del catión Me,

z se encuentra comprendido entre 0,5 y 10.

11. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 10, en los que x se encuentra comprendido entre 0 y 1 e y se encuentra comprendido entre 0 y 1.

12. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 1, 2 ó 3, en los que el grupo orgánico R contenido en la unidad estructural (a) es un grupo hidrocarburo con un número de átomos de carbono inferior o igual a 20.

13. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 12, en los que el grupo hidrocarburo es un grupo alifático o aromático, posiblemente sustituido con grupos que contienen heteroátomos.

5 14. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 12 ó 13, en los que R se selecciona de entre los grupos siguientes:

-CH₂-, -CH₂CH₂-, -C₃H₆- lineal o ramificado, -C₄H₈- lineal o ramificado, -C₆H₄-, -CH₂-(C₆H₄)-CH₂-, -C₂H₄-(C₆H₄)-C₂H₄-, -
10 (C₆H₄)-(C₆H₄)-, -CH₂-(C₆H₄)-(C₆H₄)-CH₂-, -C₂H₄-(C₆H₄)-(C₆H₄)-C₂H₄-, -CH=CH-, -CH=CH-CH₂-, CH₂-CH=CH-CH₂-.

15. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones anteriores, denominados ECS-4, caracterizados por una distribución de diámetros de poro centrada en el rango de los mesoporos, con paredes de poro que presentan una estructura ordenada y caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 1 y en la figura 1:

15

Tabla 1		
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	11,6	100
2	20,6	90
3	23,4	76
4	26,9	8
5	30,0	6
6	31,3	5
7	35,5	26
8	37,8	3
9	44,7	3
10	46,9	4

16. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 15, en los que la distribución de diámetros de poro se encuentra comprendida en el intervalo de 2 a 30 nm.

20 17. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según la reivindicación 15, en los que Si/(Si+T) es igual o superior a 0,5 e inferior o igual a 1.

18. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 17, en los que Si/(Si+T) es superior o igual a 0,9 e inferior o
25 igual a 1.

19. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 17, en los que T se selecciona de entre Si, una mezcla de Si y Al o una mezcla de Si y Fe, y la proporción molar Si/Al y Si/Fe en las mezclas es superior o igual a 1.

30 20. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, denominados ECS-1, que presentan una estructura cristalina, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 2 y en la figura 1:

Tabla 2		
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	6,7	60
2	7,2	100
3	12,5	24
4	13,3	67
5	19,2	82
6	20,1	36
7	21,5	25
8	25,1	84
9	26,2	35
10	26,9	29
11	29,0	33
12	32,0	21
13	33,3	55
14	34,0	18
15	35,9	11

35 21. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, denominados ECS-2, que presentan una estructura cristalina, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las

reflexiones principales mostradas en la Tabla 3 y en la figura 1:

Tabla 3		
nº	2θ (º)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	9,0	100
2	12,6	71
3	13,9	2
4	14,9	5
5	18,0	18
6	19,2	12
7	21,3	6
8	23,3	44
9	23,8	7
10	24,3	7
11	25,5	6
12	25,7	13
13	26,6	18
14	30,0	7
15	34,0	5
16	39,4	5

- 5 22. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, denominados ECS-3, que presentan una estructura cristalina, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 4 y en la figura 1:

Tabla 4		
nº	2θ (º)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	5,6	10
2	9,3	100
3	13,3	14
4	14,2	9
5	16,3	14
6	18,5	9
7	18,8	14
8	19,8	16
9	20,5	27
10	22,5	5
11	23,4	10
12	26,5	9
13	27,3	23
14	27,7	9
15	29,0	20
16	29,8	9
17	30,5	10
18	31,4	12
19	32,1	6
20	36,4	10

- 10 23. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, denominados ECS-5, que presentan una estructura cristalina, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 5 y en la figura 3:

Tabla 5		
nº	2θ (º)	Intensidad [(I/I ₀)·100]
1	4,9	100
2	7,4	12
3	9,8	7
4	12,3	17
5	12,5	19
6	13,2	3

Tabla 5 (continuación)		
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)-100]
7	14,8	23
8	17,3	35
9	18,0	31
10	19,4	32
11	19,8	20
12	20,8	9
13	21,5	8
14	22,4	9
15	22,9	6
16	23,7	3
17	24,6	7
18	24,8	10
19	26,5	8
20	27,6	25
21	28,0	5
22	28,7	7
23	29,4	7
24	29,9	8
25	30,2	10
26	31,5	15
27	32,1	3
28	32,8	8

24. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, denominados ECS-6, que presentan una estructura cristalina, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 6 y en la figura 5:

Tabla 6					
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)-100]	nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)-100]
1	5,1	100	12	25,9	2
2	6,2	19	13	26,4	5
3	12,2	12	14	27,4	24
4	14,3	7	15	28,2	14
5	15,5	36	16	31,3	17
6	17,1	11	17	31,9	12
7	17,5	20	18	32,2	4
8	19,3	22	19	34,8	3
9	20,5	1	20	38,3	4
10	21,3	2	21	39,6	2
11	23,3	20	22	49,1	6

25. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, denominados ECS-7, que presentan una estructura cristalina, caracterizados por un patrón de difracción de rayos X de polvo que contiene las reflexiones principales mostradas en la Tabla 7 y en la figura 7:

Tabla 7					
nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)-100]	nº	2θ (°)	Intensidad [(I/I ₀)-100]
1	4,6	20	14	22,0	3
2	7,0	100	15	23,1	7
3	9,3	11	16	24,6	7
4	11,5	7	17	25,6	2
5	12,2	3	18	26,0	2
6	13,4	3	19	26,2	3
7	14,1	18	20	26,8	6
8	14,8	14	21	27,5	11
9	16,3	23	22	28,4	6
10	18,1	2	23	29,2	5
11	18,3	10	24	29,7	3
12	20,7	3	25	30,1	6
13	20,8	4	26	33,0	6

26. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según las reivindicaciones 20 a 25, en los que la proporción $Si/(Si+T)$ es superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 0,9.

5 27. Procedimiento para la preparación de silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones 1 a 26, que comprende:

1) añadir un disilano que presenta la fórmula siguiente (c):



en la que R es un grupo orgánico, y

X es un sustituyente que puede hidrolizarse

15 a una mezcla acuosa que contiene por lo menos un hidróxido de por lo menos un metal Me seleccionado de entre los metales alcalinos y/o alcalino-térreos y posiblemente una o más fuentes de uno o más elementos T seleccionados de entre los elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, VB y metales de transición,

20 2) mantener la mezcla obtenida bajo condiciones hidrotermales, bajo presión autógena, durante un periodo de tiempo suficiente para formar un material sólido,

3) recuperar el sólido y secarlo.

25 28. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que en la etapa (1), se encuentran presentes una o más sales del metal Me.

29. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que R es un grupo hidrocarburo con un número de átomos de carbono inferior o igual a 20.

30 30. Procedimiento según la reivindicación 29, en el que el grupo hidrocarburo es alifático o aromático, posiblemente sustituido con grupos que contienen heteroátomos.

31. Procedimiento según la reivindicación 29 ó 30, en el que R se selecciona de entre los grupos siguientes:

35 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-C_3H_6-$ lineal o ramificado, $-C_4H_8-$ lineal o ramificado, $-C_6H_4-$, $-CH_2-(C_6H_4)-CH_2-$, $-C_2H_4-(C_6H_4)-C_2H_4-$, $-(C_6H_4)-(C_6H_4)-$, $-CH_2-(C_6H_4)-(C_6H_4)-CH_2-$, $-C_2H_4-(C_6H_4)-(C_6H_4)-C_2H_4-$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-CH_2-$, $CH_2-CH=CH-CH_2-$.

40 32. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que X es un grupo alcóxido que presenta la fórmula $-OC_mH_{2m+1}$, en la que m es un número entero seleccionado de entre 1, 2, 3 ó 4, o un halógeno seleccionado de entre cloro, flúor, bromo o yodo.

33. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que la mezcla de la etapa (1) se prepara mediante la mezcla de los reactivos en las proporciones siguientes, expresadas como proporciones molares:

45 $Si/(Si+T)$ es superior a 0,3 e inferior o igual a 1
 $Me^+/Si=0,05$ a 5
 $OH^-/Si=0,05$ a 2
 $H_2O/Si<100$

50 en las que Si es el silicio contenido en el disilano de fórmula (c).

34. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que la proporción $Si/(Si+T)$ se encuentra comprendida entre 0,5 y 1.

55 35. Procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, para la preparación de materiales del tipo ECS-1, ECS-2, ECS-3 y ECS-5, en el que la mezcla de la etapa (1) se prepara mediante la mezcla de los reactivos en las proporciones siguientes, expresadas como proporciones molares:

60 $Si/(Si+T)=0,5$ a 0,9
 $Me^+/Si=0,1$ a 2
 $OH^-/Si=0,1$ a 1
 $H_2O/Si=3$ a 50

65 36. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que el disilano utilizado para la preparación de los materiales ECS-1, ECS-2, ECS-3 es el 1,4-bis(trietoxisilil)benceno.

37. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que el disilano utilizado para la preparación del material ECS-5 es el 4,4'-bis(trietoxisilil)-1,1'-difenilo.

5 38. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que, para la preparación de los materiales del tipo ECS-1, se utilizaron las proporciones molares siguientes:

$$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,5 \text{ a } 0,7$$

$$\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1,5$$

$$10 \text{ OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 0,25$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$$

en el que, preferentemente $\text{Me}=\text{Na}$ y $\text{T}=\text{Al}$, Si o Fe , y la mezcla se mantiene, en la etapa (2), bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, durante un periodo de 2 a 28 días.

15 39. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que, para la preparación de los materiales del tipo ECS-2, se utilizan las proporciones molares siguientes:

$$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,7 \text{ a } 0,9$$

$$20 \text{ Me}^+/\text{Si}=0,25 \text{ a } 1,5$$

$$\text{OH}^-/\text{Si}=0,25 \text{ a } 1$$

40. Procedimiento según la reivindicación 39, en el que la proporción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior a 0,7 e inferior o igual a 0,9.

25 41. Procedimiento según la reivindicación 39, en el que $\text{Me}=\text{Na}$ o $\text{Na}+\text{Li}$, $\text{T}=\text{Al}$, Si o Fe y la mezcla se mantiene, en la etapa (2), bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, durante un tiempo comprendido entre 2 y 50 días.

30 42. Procedimiento según la reivindicación 35, en el que, para la preparación de materiales del tipo ECS-3, se utilizan las proporciones molares siguientes:

$$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,5 \text{ a } 0,9$$

$$\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2,0$$

$$35 \text{ OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$$

en el que, Me es una mezcla de $\text{Na}+\text{K}$ y $\text{T}=\text{Al}$, Si o Fe , y la mezcla se mantiene, en la etapa (2), bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, durante un periodo comprendido entre 2 y 50 días.

40 43. Procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, en el que, para la preparación de materiales del tipo ECS-4, se utilizan las proporciones molares siguientes:

$$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,9 \text{ a } 1$$

$$\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$$

$$\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$$

$$45 \text{ H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$$

44. Procedimiento según la reivindicación 43, en el que la proporción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$ es superior a 0,9 e inferior a 1.

50 45. Procedimiento según la reivindicación 44, en el que el disilano utilizado es el 1,4-bis(trietoxilil)benceno.

46. Procedimiento para la preparación de materiales del tipo ECS-4 según la reivindicación 33 ó 34, en el que T es Si o una mezcla $\text{Si}+\text{Al}$ o $\text{Si}+\text{Fe}$, caracterizado por una proporción molar Si/Al o $\text{Si}/\text{Fe} \geq 1$, en el que se utilizan las proporciones molares siguientes:

$$55 \text{ Si}/(\text{Si}+\text{T})=\text{superior a } 0,5, \text{ inferior a } 1$$

$$\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$$

$$\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$$

60 47. Procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, para la preparación de materiales del tipo ECS-6, que utiliza las proporciones molares siguientes:

$$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,5 \text{ a } 0,9$$

$$\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$$

$$65 \text{ OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$$

y, como disilano, utiliza el 1,4-bis(trietoxisilil-etil)benceno.

5 48. Procedimiento según la reivindicación 33 ó 34, para la preparación de materiales del tipo ECS-7, que utiliza las proporciones molares siguientes:

$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})=0,5 \text{ a } 0,9$

$\text{Me}^+/\text{Si}=0,1 \text{ a } 2$

$\text{OH}^-/\text{Si}=0,1 \text{ a } 1$

10 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}=3 \text{ a } 50$

y, como disilano, utiliza el 1,3-bis(trietoxisilil)propano.

15 49. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que en la etapa (1), las sales o alcóxidos solubles correspondientes se utilizan como fuentes del elemento T.

50. Procedimiento según la reivindicación 27, en el que en la etapa (2), la mezcla se mantiene en un autoclave, bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, y posiblemente bajo agitación, a una temperatura comprendida entre 70°C y 180°C, durante un periodo de 1 a 50 días.

20 51. Utilización de los silicatos y silicatos metálicos según una o más de las reivindicaciones 1 a 26, como tamices moleculares, adsorbentes, en el campo de la catálisis, en el campo de la electrónica, en el campo de los sensores y en el campo de la nanotecnología.

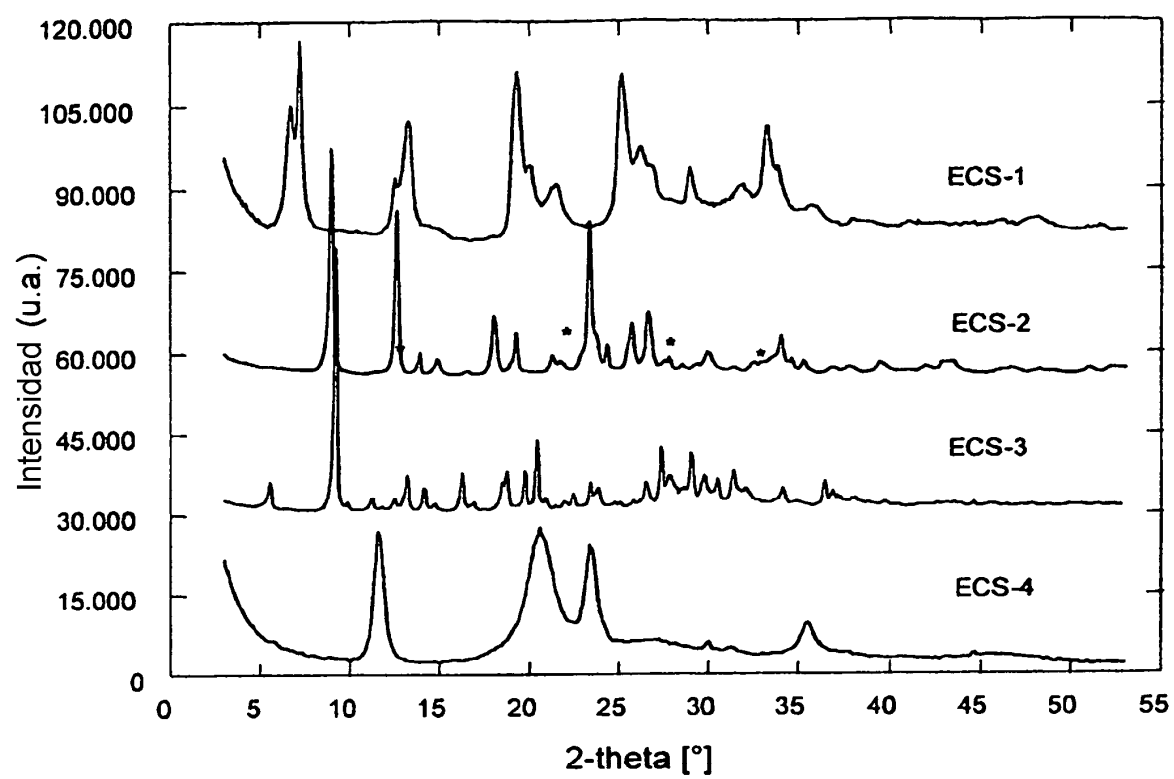
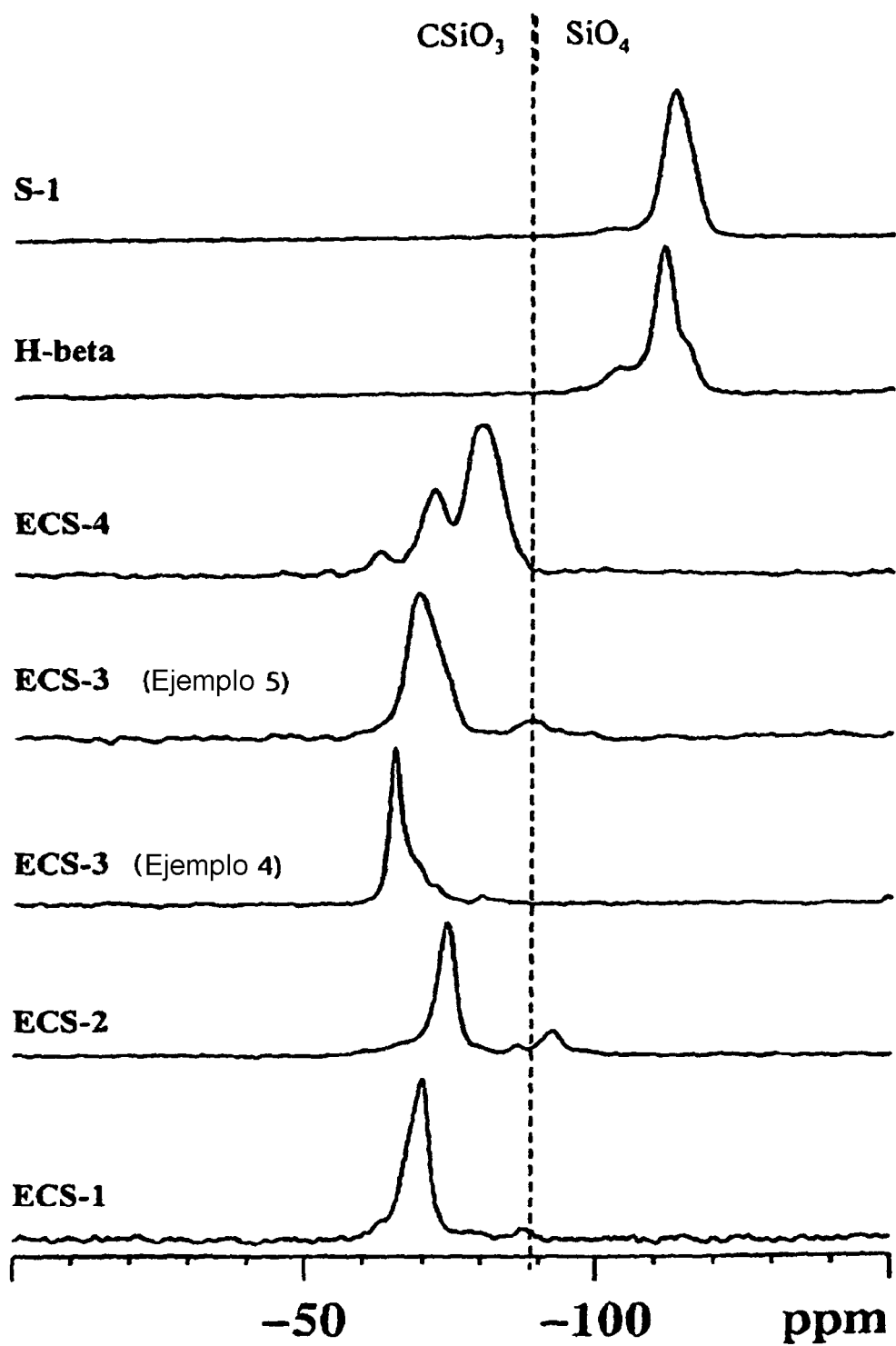


Fig. 1

Fig. 2

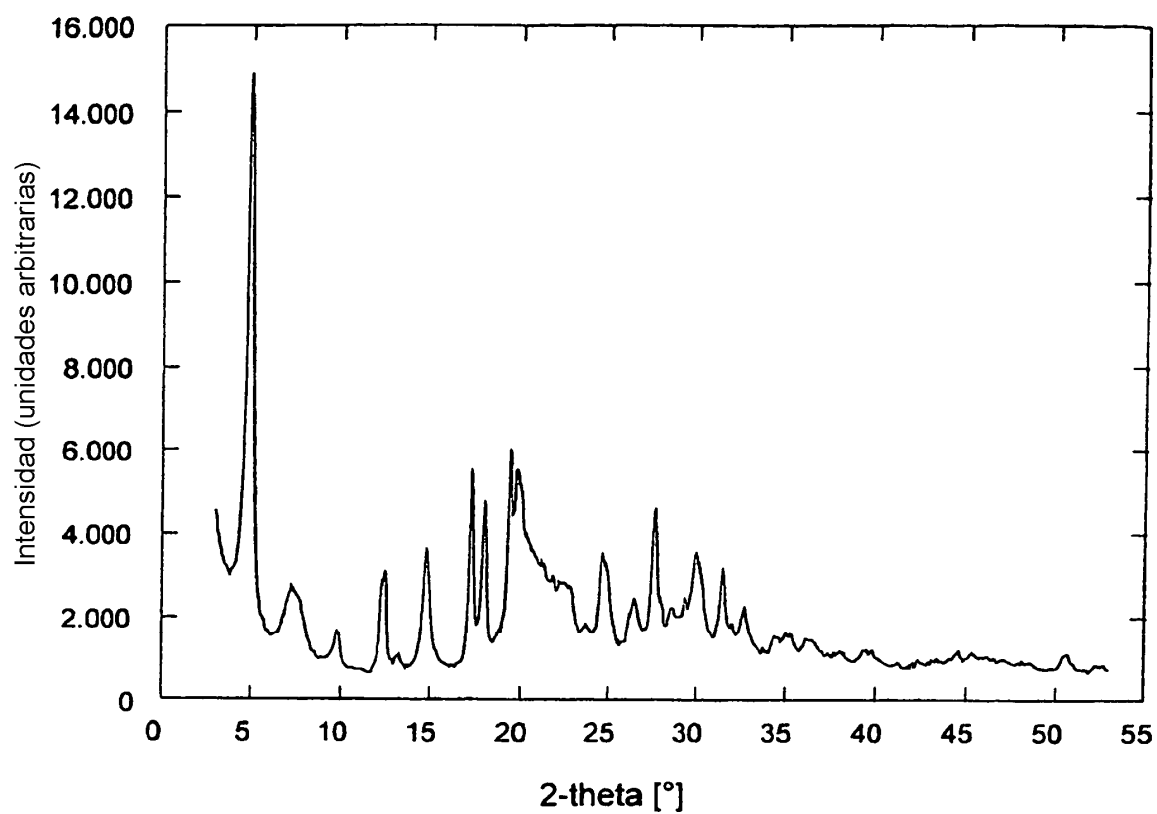


Fig. 3

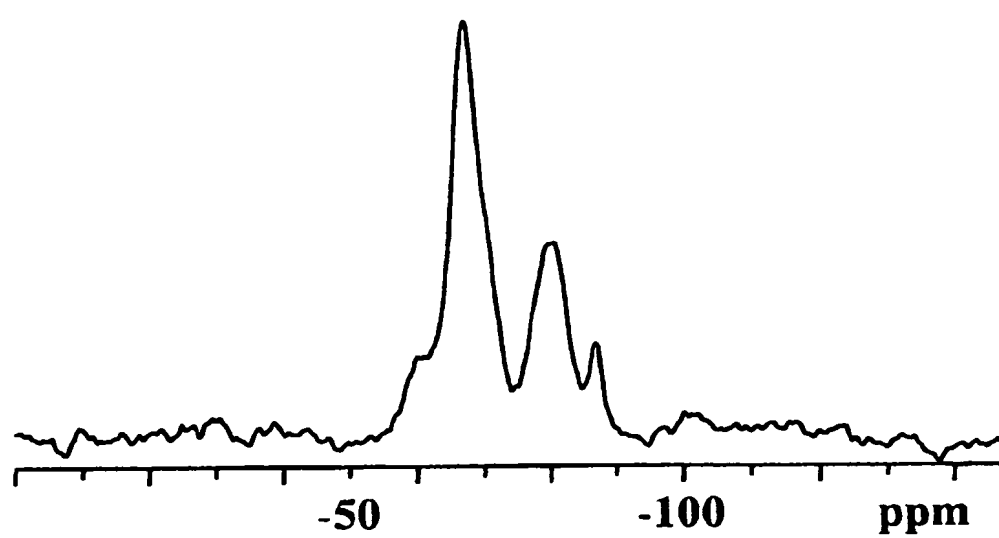


Fig. 4

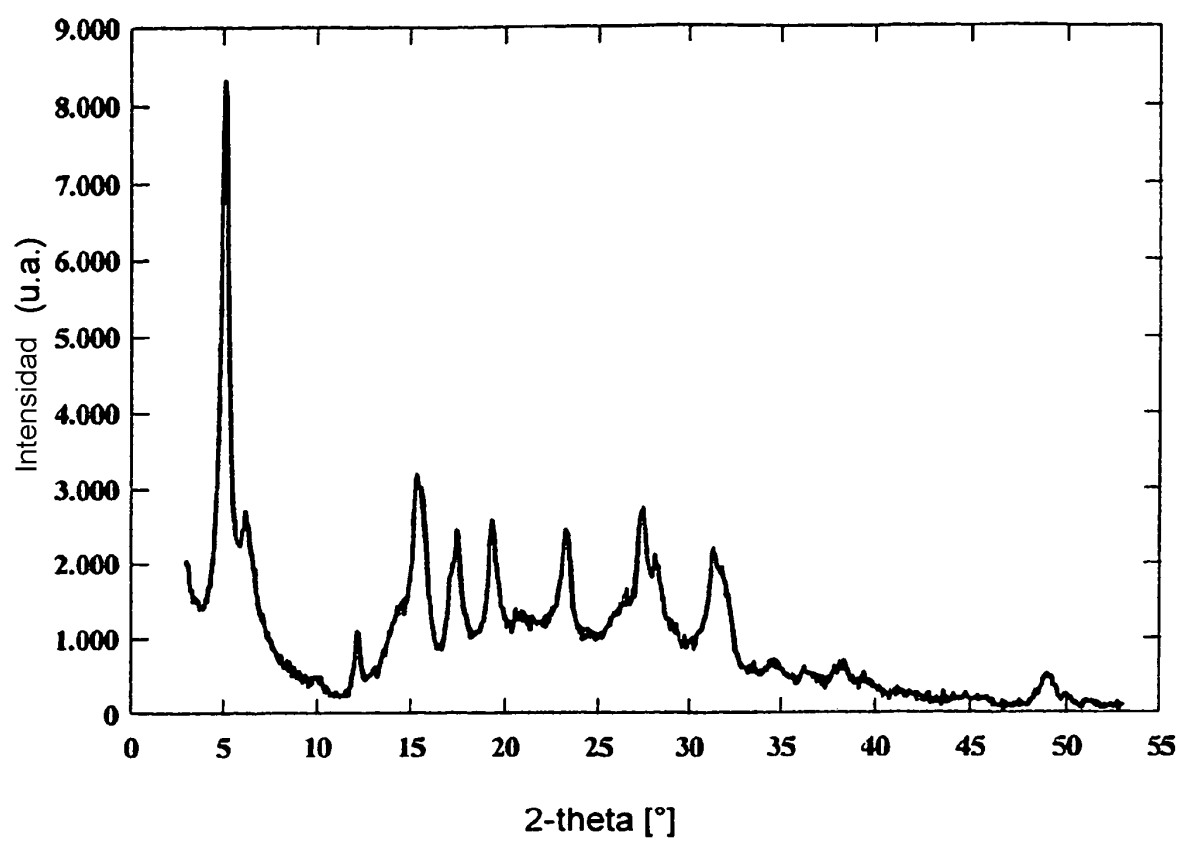


Fig. 5

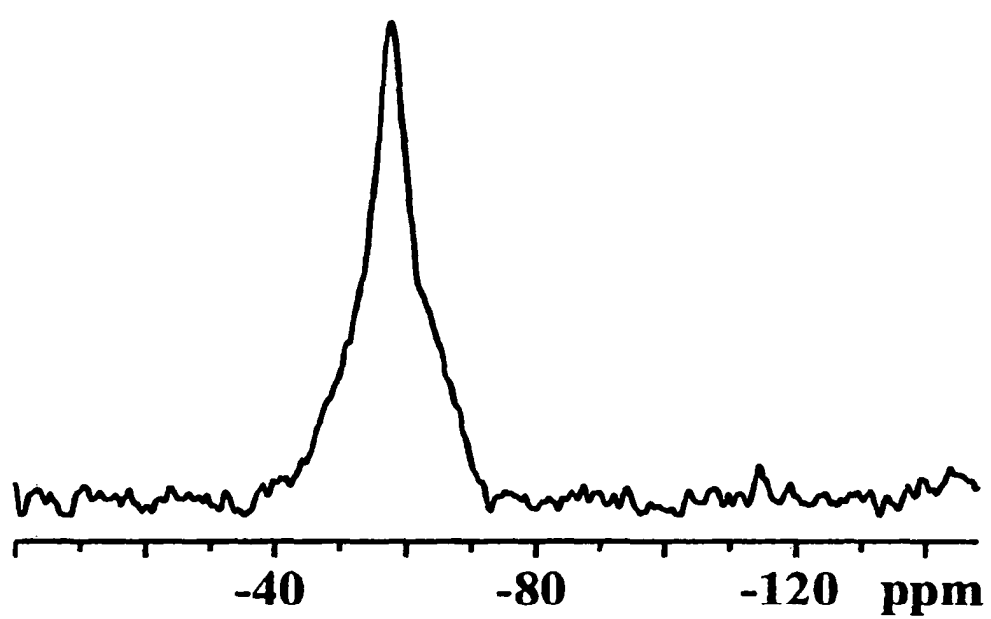


Fig. 6

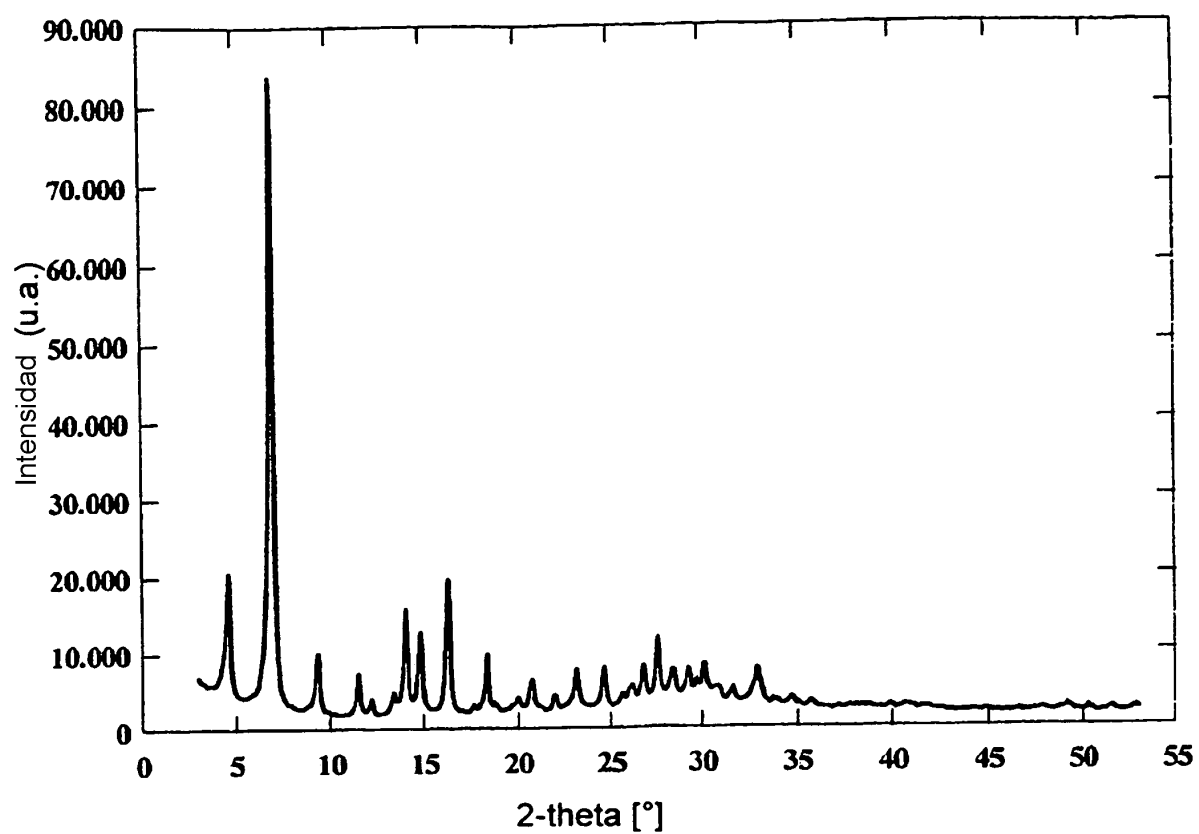


Fig. 7

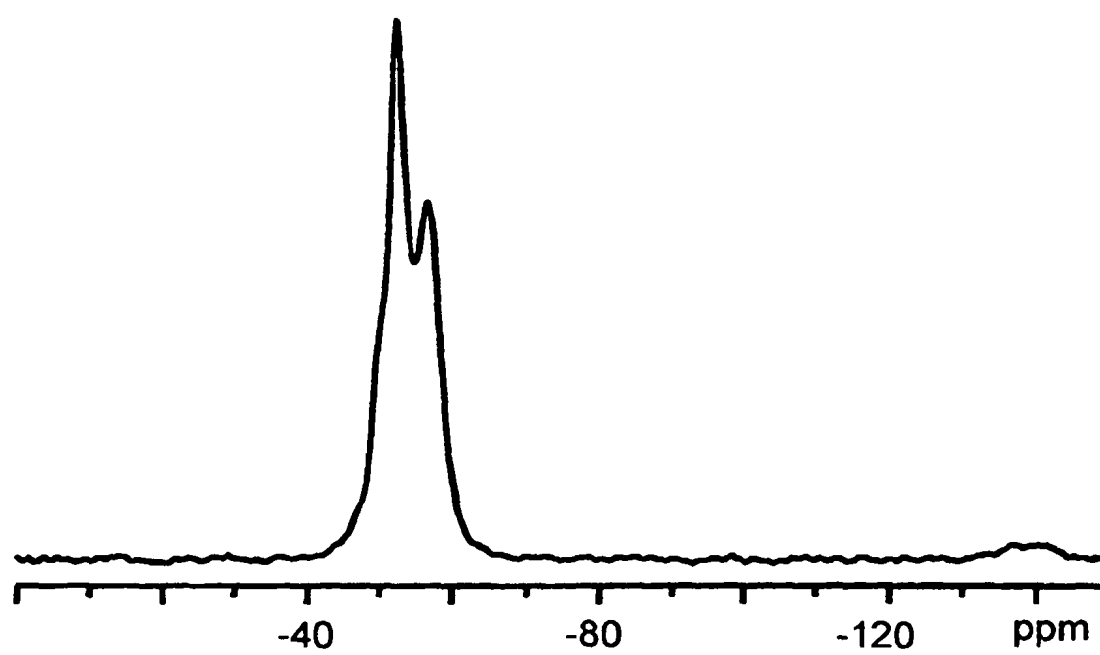


Fig. 8

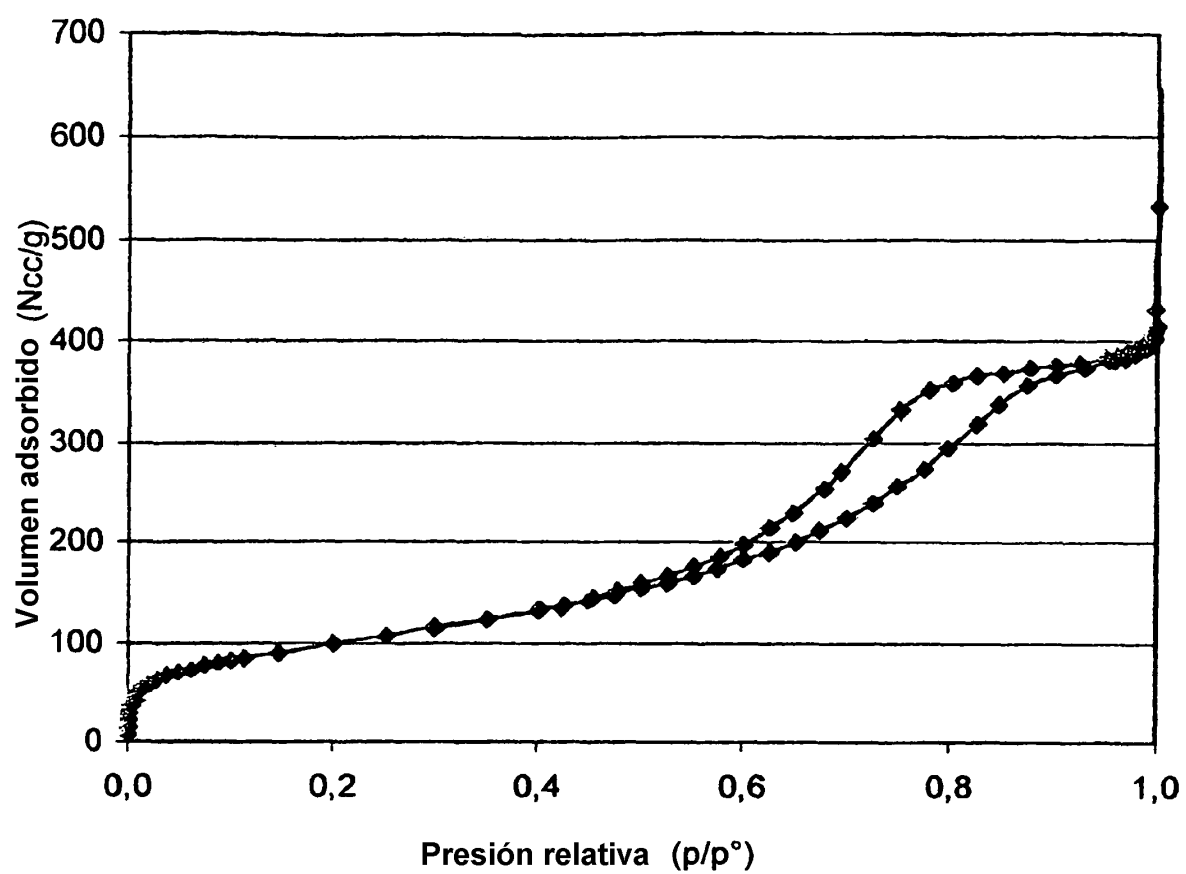


Fig. 9

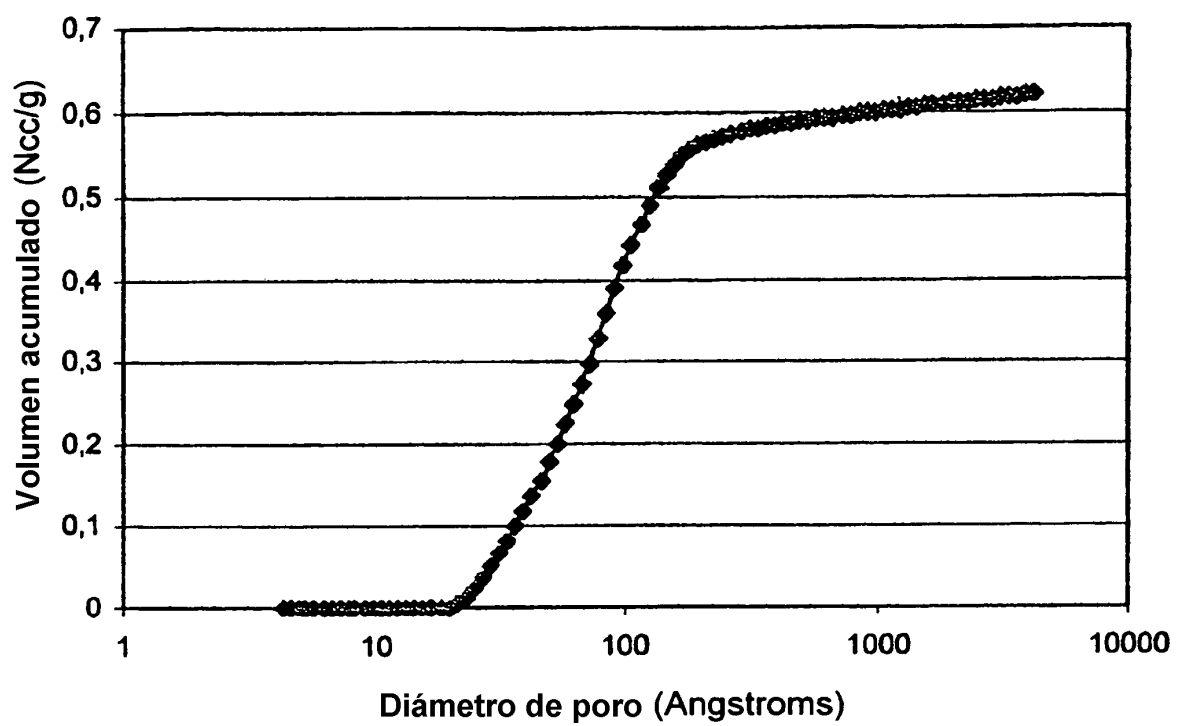


Fig. 10