

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 144**

51 Int. Cl.:

**C01B 37/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2010 E 10710626 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2403805**

54 Título: **Silicatos y silicatos metálicos porosos, cristalinos, e híbridos orgánicos-inorgánicos**

30 Prioridad:

**05.03.2009 IT MI20090325**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**18.02.2014**

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)  
Piazzale E. Mattei 1  
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**BELLUSSI, GIUSEPPE;  
CARATI, ANGELA;  
COZZOLINO, MARIANGELA;  
RIZZO, CATERINA y  
ZANARDI, STEFANO**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

**ES 2 443 144 T3**

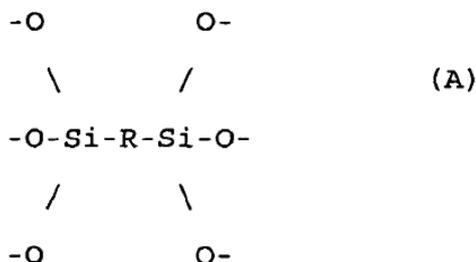
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 porosos, cristalinos, e híbridos orgánicos-inorgánicos

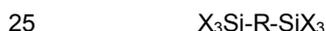
- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan una estructura cristalina y a un proceso para la preparación de los mismos.
- 10 **[0002]** Los silicatos y los silicatos metálicos son un grupo de compuestos que pueden producir estructuras cristalinas tridimensionales, tanto compactas como porosas (zeolitas), laminares (micas y arcillas) o lineales. Las zeolitas y las arcillas han tenido una gran relevancia en la evolución de procesos catalíticos y en la separación de mezclas de diferentes moléculas. Sus propiedades están en correlación con la geometría de la estructura cristalina y con la composición química, lo cual determina las características de acidez y polaridad. Las zeolitas, en particular, son sólidos cristalinos porosos que presentan una estructura compuesta por una red tridimensional de TO<sub>4</sub> tetraédricos conectados entre sí por medio de los átomos de oxígeno, en donde T es un átomo tetraédrico tri- o tetravalente, por ejemplo, Si o Al.
- 15 **[0003]** La sustitución de Si o Al por otros elementos, tales como Ge, Ti, P, B, Ga y Fe, ha permitido la modificación de las propiedades físico-químicas de los materiales, obteniendo productos que presentan propiedades nuevas, usados como catalizadores o tamices moleculares.
- 20 **[0004]** Con el fin de modificar todavía más profundamente las propiedades de estos materiales, hay en marcha estudios para sintetizar híbridos orgánicos-inorgánicos en los cuales por lo menos una parte del precursor de sílice consta de silicatos mixtos que contienen por lo menos un enlace Si-C. En particular, se han llevado a cabo intentos para sintetizar estructuras de silicatos y silicatos metálicos cristalinos porosos que contienen grupos orgánicos dentro de la red, partiendo de precursores de di-silano en los cuales un grupo orgánico está unido a dos átomos de silicio.
- 25 **[0005]** En *Nature* 416, 304-307 (21 de marzo de 2002), Inagaki et al. describen la síntesis de un silicato híbrido mesoporoso ordenado, que contiene grupos  $\equiv\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-Si}\equiv$ . Este material tiene una distribución hexagonal de los poros con una constante de red igual a 52,5 Å y paredes que delimitan los poros con una periodicidad estructural de 7,6 Å a lo largo de la dirección de los canales. El material se sintetizó mediante la adición de 1,4-bis(trietoxisilil)benceno en una solución acuosa que contenía cloruro de octadecil trimetil amonio como surfactante, y sosa. El patrón de difracción de rayos X en polvo presenta tres reflexiones a valores angulares bajos ( $2\theta < 4,7^\circ$ ), con  $2\theta = 1,94^\circ, 3,40^\circ$  y  $3,48^\circ$ , correspondientes a distancias interplanares  $d = 45,5, 26,0, 22,9$  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  $47,87^\circ$ , correspondientes a  $d = 7,6, 3,8, 2,5$  y  $1,9$  Å). Se localizó un reflejo adicional aproximadamente a  $20,5^\circ$  de  $2\theta$ , aunque el mismo estaba ampliado y definido de forma deficiente.
- 30 **[0006]** El documento JP2002-211917-A describe la introducción de por lo menos una unidad de  $\equiv\text{Si-R-Si}\equiv$  en las estructuras de las fases de zeolita conocidas. En particular se describen las estructuras MFI, LTA y MOR, en las que una pequeña fracción del oxígeno puenteado 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 ejemplifican relaciones de silicio unido al carbono, con respecto al silicio total, no superiores al 10%. En esta relación, no se consideran heteroátomos diferentes de silicio posiblemente presentes en la estructura, tales como aluminio por ejemplo.
- 35 **[0007]** Las síntesis se llevan a cabo usando bis-trietoxisilmetano (BTESM) como fuente de sílice, en presencia posiblemente de ortosilicato de tetraetilo. El método de síntesis usado es el adoptado para la síntesis de estructuras conocidas de zeolita y se recurre posiblemente al uso de moldes. Bajo las condiciones de síntesis descritas se observan importantes fenómenos de rotura del enlace Si-C, el cual, por esta razón, permanece íntegro únicamente de forma parcial en la estructura final.
- 40 **[0008]** De acuerdo con lo anterior, los espectros de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR de las muestras presentan una señal minoritaria a -60 ppm, atribuida a la presencia de enlaces Si-C (sitios T (SiCO<sub>3</sub>)) con un desplazamiento químico de -40 a -85 ppm [ a) I.G. Shenderovich et al., *J. Phys. Chem. B.*, 111, 12088-12096 (2007); b) D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 18, 5223-5229 (2006); c) J.T.A. Jones et al., *Chem. Mater.*, 20, 3385-3397 (2008)].
- 45 **[0009]** Además, también hay presentes señales intensas en las muestras preparadas usando únicamente BTESM como fuente de sílice, lo cual se puede atribuir a sitios Q4 (aproximadamente -115 ppm) y Q3 (aproximadamente -105 ppm), correspondientes a átomos de Si rodeados por cuatro O-SiO<sub>3</sub> tetraédricos y por tres O-SiO<sub>3</sub> tetraédricos y un grupo -OH, respectivamente. Esto confirma una rotura consistente del enlace Si-C del precursor de BTESM.
- 50 **[0010]** Probablemente, debido al bajo nivel de sustitución de los grupos  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  con los grupos  $\equiv\text{Si-CH}_2\text{-Si}\equiv$ , no se obtuvieron materiales que presentasen propiedades muy diferentes con respecto a sus productos correspondientes inorgánicos.
- 55 **[0011]** El documento WO2005087369 describe la posibilidad de preparar silicatos y silicatos metálicos, híbridos orgánicos-inorgánicos, que tienen una estructura mesoporosa ordenada.
- 60

5 [0012] El documento WO2008/017513 describe silicatos y silicatos metálicos, híbridos orgánicos-inorgánicos, denominados ECS (Silicatos de Carbono Eni), caracterizados por un difractograma de rayos X con reflexiones exclusivamente en valores angulares superiores a 4,0° de 2θ, de forma preferente exclusivamente en valores angulares por encima de 4,7 de 2θ, y caracterizados por una estructura ordenada que contiene unidades estructurales que presentan la fórmula (A), en donde R es un grupo orgánico:



10 que posiblemente contiene uno o más elementos T seleccionados de entre elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB y VB, y metales de transición, con una relación molar Si/(Si + Ti) en dicha estructura, superior a 0,3 e inferior o igual a 1, en donde Si es el silicio contenido en la unidad estructural de fórmula (A).

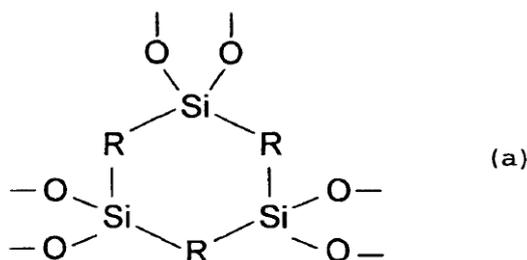
15 [0013] En su preparación, estos productos incluyen el uso de disilanos como fuente de sílice, caracterizados por la siguiente fórmula



en donde R es un grupo orgánico y X es un sustituyente que puede estar hidrolizado.

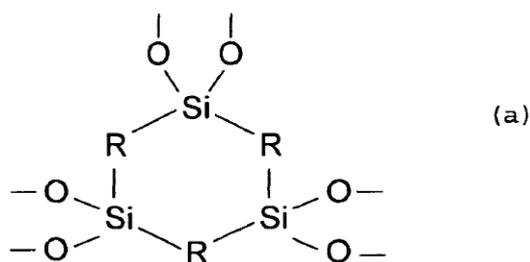
30 [0014] En la actualidad se han encontrado nuevos silicatos y silicatos metálicos, híbridos orgánicos-inorgánicos, con una estructura cristalina, que se pueden usar, por ejemplo, en el campo de la catálisis, de la separación de compuestos en mezclas y nanotecnologías.

35 [0015] Por lo tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a nuevos silicatos y silicatos metálicos, híbridos orgánicos-inorgánicos, caracterizados por una estructura cristalina, que contiene unidades estructurales que presentan la fórmula (a) en donde R es un grupo orgánico:



40 y que posiblemente contienen uno o más elementos T seleccionados de entre elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB y VB, y metales de transición.

45 [0016] Un aspecto preferido de la presente invención se refiere a silicatos y silicatos metálicos híbridos que tienen una estructura cristalina, que contiene unidades estructurales que presentan la fórmula (a), en donde R es un grupo orgánico



y que contienen posiblemente uno o más elementos T seleccionados de entre elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB y VB, y metales de transición, estando dichas unidades (a) conectadas entre sí y con el elemento T, cuando el mismo esté presente, por medio de átomos de oxígeno.

5 **[0017]** Según un aspecto preferido, en la estructura cristalina de los materiales de la presente invención, la relación molar Si/(Si + T) es superior a 0,3 e inferior o igual a 1, en donde Si es el silicio contenido en la unidad estructural que presenta la fórmula (a).

10 **[0018]** Se prefieren particularmente silicatos y silicatos metálicos híbridos en los que dicha relación Si/(Si+T) es superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 1.

**[0019]** Cuando la relación Si/(Si+T) es igual a 1, la estructura no contendrá elementos pertenecientes a los grupos IIIB, IVB, y VB y a metales de transición.

15 **[0020]** Los elementos T son trivalentes, tetravalentes o pentavalentes, se encuentran en coordinación tetraédrica y se insertan en la estructura por medio de cuatro puentes de oxígeno, formando unidades de TO<sub>4</sub>. En particular, en la estructura, dichas unidades de TO<sub>4</sub> pueden unirse, por medio de estos puentes de oxígeno, no solamente con las unidades estructurales de tipo (a), sino también entre sí.

20 **[0021]** T es preferentemente un elemento seleccionado de entre Si, Al, Fe, Ti, B, P, Ge, Ga o es una mezcla de los mismos. Más preferentemente, T es silicio, aluminio, hierro o mezclas de los mismos, incluso más preferentemente, T es aluminio, o una mezcla de silicio con aluminio.

25 **[0022]** Cuando T es un elemento trivalente en coordinación tetraédrica, la estructura de los silicatos metálicos híbridos de la presente invención también contendrá cationes Me que neutralizan su carga negativa correspondiente. Los cationes pueden ser, por ejemplo, cationes de metales alcalinos, alcalino-térreos, cationes de lantánidos o mezclas de los mismos. Los cationes Me que se derivan de los reactivos utilizados en la síntesis también pueden estar contenidos en los silicatos y en los silicatos metálicos en los que T no está presente o T es un elemento tetravalente.

30 **[0023]** Por lo tanto, un aspecto preferido de la presente invención es silicatos y silicatos metálicos híbridos caracterizados por la siguiente fórmula (b).



35 en donde 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 III B, IV B, V B y metales de transición,

Me es por lo menos un catión de valencia n

C es carbono

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

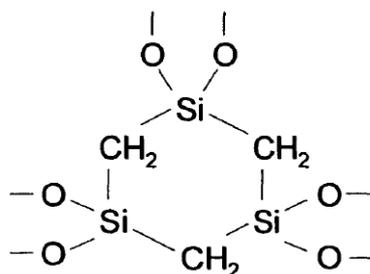
y se encuentra comprendido entre 0 y 2,3, y preferentemente entre 0 y 1

n es la valencia del catión Me

z se encuentra comprendido entre 0,5 y 10.

45 **[0024]** El grupo orgánico R contenido en la unidad estructural (a) puede ser un grupo alifático, arilo o mixto alifático-arilo. Los grupos alifáticos pueden ser lineales o ramificados, y pueden ser o bien saturados o bien insaturados. R es preferentemente un grupo alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono seleccionados de entre -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-, lineales o ramificados. Según un aspecto preferido, el grupo orgánico R contenido en la unidad estructural (a) es -CH<sub>2</sub>-: por lo tanto un aspecto particularmente preferido de la presente invención es silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos, denominados ECS-10 (Silicato de Carbono ENI), caracterizados por:

- una estructura cristalina que contiene, como unidades estructurales (a), unidades que presentan la siguiente fórmula:



y que opcionalmente contiene uno o más elementos T seleccionados de entre elementos pertenecientes a los grupos III B, IV B, V B, y metales de transición,

- 5 - un patrón de difracción de rayos X en polvo, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ), que presenta las intensidades y posiciones de las reflexiones que se comunican en la siguiente tabla 1:

Tabla 1				
d (Å)	Intensidad	d (Å)	Intensidad	
13,0 +/- 0,1	vs	3,12 +/- 0,02	w	
9,39 +/- 0,08	vw	3,07 +/- 0,02	w	
7,62 +/- 0,06	vw	2,82 +/- 0,01	vw	
6,49 +/- 0,05	vw	2,78 +/- 0,01	vw	
5,43 +/- 0,05	w	2,75 +/- 0,01	vw	
5,33 +/- 0,05	w	2,67 +/- 0,01	w	
5,02 +/- 0,05	w	2,61 +/- 0,01	w	
4,71 +/- 0,04	w			
4,43 +/- 0,04	vw			
4,33 +/- 0,04	w			
3,93 +/- 0,03	vw			
3,81 +/- 0,03	vw			
3,56 +/- 0,03	w			
3,43 +/- 0,03	w			
3,38 +/- 0,03	w			
3,24 +/- 0,03	s			

en donde d indica la distancia interplanar y la intensidad de las reflexiones se expresa como:

10

vs =  $I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 100 – 80

s =  $I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 80 – 50

m =  $I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 50 – 30

w =  $I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 30 – 10

15

vw =  $I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo < 10

en donde  $I/I_0 \cdot 100$  representa la intensidad relativa calculada midiendo la altura de los picos y con una comparación porcentual con la altura del pico de mayor intensidad.

20

**[0025]** Para los materiales particulares ECS-10, es evidentemente válido todo lo que se ha descrito anteriormente en relación con el grupo general de silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención. Por lo tanto, en particular, los silicatos y silicatos metálicos del tipo ECS-10 presentarán las características descritas anteriormente en relación con el grupo general de silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención con respecto al elemento T, su conexión con otras unidades  $\text{TO}_4$  y con la unidad (a), y con respecto a la composición molar, la fórmula (b) y el contenido de cationes metálicos.

25

**[0026]** En general, en la presente invención, el término silicatos se refiere a materiales según la presente invención, que contienen silicio y posiblemente uno o más elementos no metálicos T, mientras que silicatos metálicos se refieren a silicatos según la presente invención que contienen por lo menos un elemento metálico T.

30

**[0027]** El análisis de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR de los silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención revela la presencia de enlaces Si-C. Se sabe que con el análisis de  $^{29}\text{Si}$  NMR, los átomos de silicio que se encuentran en aluminosilicatos y en sus derivados organo-silíceos presentan diferentes desplazamientos químicos en relación con el tipo de átomos directamente unidos y se designan de la manera siguiente:

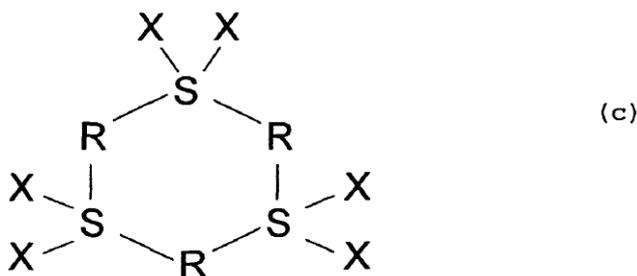
35

- sitios Q ( $\text{SiO}_4$ ) con un desplazamiento químico entre -90 y -120 ppm [G. Engelhardt, D. Michel en "High resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", 1987 Wiley & Sons, páginas 148 a 149],
- sitios T ( $\text{SiCO}_3$ ) con un desplazamiento químico entre -40 y -85 ppm [a] I. G. Shenderovich, et al., *J. Phys. Chem. B.*, 111, 12088-12096 (2007); b) D. Mochizuki, S. Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 18, 5223-5229 (2006); c) J. T. A. Jones et al., *Chem. Mater.*, 20, 3385-3397 (2008)],
- sitios D ( $\text{Si}_2\text{O}_2$ ) con un desplazamiento químico entre -5 y -40 ppm [a] I. G. Shenderovich, et al., *J. Phys. Chem. B.*, 111, 12088-12096 (2007); b) D. Mochizuki, S., Kowata, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 18, 5223-5229 (2006); c) J.T.A. Jones et al., *Chem. Mater.*, 20, 3385-3397 (2008)].

40

**[0028]** De acuerdo con esto, los silicatos y silicatos metálicos híbridos, cristalinos, orgánicos-inorgánicos, de la presente invención, preparados con el uso de trisilanos como fuente de silicio, tras el análisis de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR, presentan señales cuyo desplazamiento químico se sitúa esencialmente dentro de entre -5 y -90 ppm: hay pocos átomos de silicio involucrados en cuatro enlaces Si-O, y prácticamente la totalidad del silicio está involucrada en enlaces Si-C.

**[0029]** Los trisilanos usados en la preparación de los silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención tienen la siguiente fórmula (c):



en donde R es un grupo orgánico y X es un sustituyente que puede estar hidrolizado.

**[0030]** De acuerdo con lo que se ha descrito anteriormente, en la fórmula (c), R puede ser un grupo alifático, arilo o alifático-arilo mixto. Los grupos alifáticos pueden ser lineales o ramificados, y pueden ser o bien saturados o bien insaturados. En la fórmula (c), R es preferentemente un grupo alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono seleccionados de entre  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_6-$ , lineales o ramificados.

**[0031]** Un aspecto particularmente preferido consiste en el uso de trisilanos que presentan la fórmula (c) en donde R es  $-\text{CH}_2-$ : los silicatos y silicatos metálicos que se obtienen usando estos trisilanos particulares son del tipo ECS-10.

**[0032]** X puede ser un grupo alcoxilo que presenta la fórmula  $-\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$  en donde m es un entero seleccionado de entre 1, 2 ó 3, o puede ser un halógeno seleccionado de entre cloro, bromo, flúor y yodo. X es preferentemente un grupo alcoxilo. Un aspecto particularmente preferido de la presente invención es el uso de 1,1,3,3,5,5 hexaetoxi-1,3,5 trisiliciclohexano como trisilanos cíclicos que tienen la fórmula (c), para la preparación de silicatos y silicatos metálicos del tipo ECS-10.

**[0033]** En el caso de silicatos metálicos híbridos que contienen uno o más elementos de tipo T, la mezcla de reacción contendrá una fuente de cada uno de estos elementos.

**[0034]** El proceso para preparar los silicatos y silicatos metálicos híbridos de la presente invención comprende:

- 1) adicionar un trisilano que presenta la fórmula (c) a una mezcla acuosa que contiene por lo menos un hidróxido de por lo menos un metal Me seleccionado de entre metales alcalinos y/o alcalino-térreos, y posiblemente una o más fuentes de uno o más elementos T seleccionados de entre elementos pertenecientes a los grupos III B, IV B, V B y metales de transición,
- 2) mantener la mezcla bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, durante un periodo de tiempo suficiente para formar un material sólido,
- 3) recuperar el sólido y secarlo.

**[0035]** En la etapa 1), además del hidróxido del metal Me, puede haber presentes adicionalmente una o más sales de metal Me.

**[0036]** Las fuentes del elemento T, en donde T tiene los significados descritos previamente y de forma preferente puede ser Si, Al, Fe, Ti, B, P, Ge, Ga o una mezcla de los mismos, pueden ser los alcóxidos o sales solubles correspondientes. En particular, cuando T es silicio, las fuentes que se pueden utilizar adecuadamente son tetra-alquilortosilicato, silicato de sodio, sílice coloidal; cuando T es aluminio, las fuentes que se pueden usar adecuadamente son: isopropilato de aluminio, butóxido de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio o  $\text{NaAlO}_2$ ; cuando T es hierro, las fuentes que se pueden utilizar adecuadamente son etóxido de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro.

**[0037]** El hidróxido de metal alcalino es preferentemente hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

**[0038]** La mezcla de la etapa (1) se prepara preferentemente mediante la mezcla de los reactivos en las siguientes relaciones molares:  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$  es superior a 0,3 e inferior o igual a 1,

$$\text{Me}^+/\text{Si} = 0,05 - 5$$

$$\text{OH}^-/\text{Si} = 0,05 - 2$$

5

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 100$$

en donde Si es el silicio contenido en el trisilano que presenta la fórmula (c), y T y Me tienen los significados que se han descrito anteriormente.

10 **[0039]** Todavía más preferentemente, la mezcla de la etapa (1) se prepara mediante la mezcla de los reactivos en las siguientes relaciones molares:

$$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T}) = 0,3 - 0,9$$

15

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

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

20

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

en donde Si es el silicio contenido en el trisilano que presenta la fórmula (c), y T y Me tienen los significados que se han descrito anteriormente.

25 **[0040]** Un aspecto caracterizador del proceso para la preparación de los materiales de la presente invención es el hecho de trabajar en ausencia de agentes plantilla o surfactantes.

30 **[0041]** En la etapa (2) del proceso de la presente invención, la mezcla se mantiene en una autoclave, bajo condiciones hidrotermales, a presión autógena, y posiblemente bajo agitación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 70 y 180°C, todavía más preferentemente entre 80 y 150°C, durante un tiempo comprendido entre 1 hora y 50 días.

35 **[0042]** Al final de la reacción, la fase sólida se separa de la mezcla madre usando técnicas convencionales, por ejemplo filtración, se lava con agua desmineralizada y se somete a secado, preferentemente llevado a cabo a una temperatura comprendida entre 50 y 80°C, durante un tiempo suficiente para eliminar el agua de forma completa o sustancialmente completa, preferentemente entre 2 y 24 horas.

40 **[0043]** Los materiales así obtenidos se pueden someter a tratamiento de intercambio iónico de acuerdo con los métodos convencionales, para obtener, por ejemplo, la forma ácida correspondiente, o se pueden intercambiar con otros metales Me, por ejemplo metales alcalinos, alcalino-térreos o lantánidos. Después del intercambio iónico, el material se seca bajo las condiciones antes descritas.

**[0044]** Los materiales de la presente invención se pueden someter a un tratamiento de conformado, unión o deposición de capa fina de acuerdo con las técnicas descritas en la literatura.

45 **[0045]** Los materiales de la presente invención se pueden aplicar 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 área de la nanotecnología.

**[0046]** Los siguientes ejemplos se proporcionan para obtener una mejor ilustración de la invención sin carácter limitativo.

50

### Ejemplo 1

#### Síntesis de un silicato de aluminio del tipo ECS-10

55 **[0047]** Se prepara una solución acuosa disolviendo 0,21 g de NaOH en 6,86 g de agua desmineralizada. 4,36 g de  $\text{NaAlO}_2$  (54 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se adicionan a la solución límpida así obtenida, bajo agitación constante, hasta que se obtiene una solución ligeramente opalescente. A continuación se adicionan 4,58 g de 1,1,3,3,5,5 hexaetoxi - 1,3,5 trisilil ciclohexano.

60 **[0048]** La mezcla así obtenida tiene la siguiente composición, expresada en términos de relaciones molares:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,5$

$\text{Na}^+/\text{Si} = 1,69$

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

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

5

10

**[0049]** La autoclave se carga en un horno calentado a 100°C durante 14 días, a presión autógena, y se somete a un movimiento oscilante. Al final de la cristalización hidrotermal, la autoclave se enfría a temperatura ambiente y el sólido obtenido se separa de las aguas madres por filtración, se lava con agua desmineralizada y se seca en un horno a 120°C durante 16 horas. La muestra obtenida presenta un patrón de difracción de rayos X en polvo, registrado por medio de un goniómetro vertical equipado con un sistema de recuento electrónico de impulsos y usando una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ) indicada en la figura 1, cuya intensidad y posiciones de las reflexiones se indican en la Tabla 2.

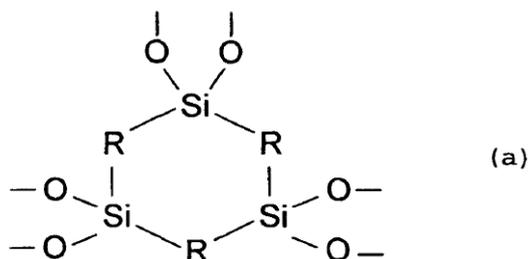
15

Tabla 2

d (Å)	I/I <sub>0</sub> ·100	d (Å)	I/I <sub>0</sub> ·100
13,0	100	3,12	21
9,39	1	3,07	11
7,62	10	2,82	6
6,49	9	2,78	9
5,43	29	2,75	9
5,33	24	2,67	10
5,02	10	2,61	14
4,71	16		
4,43	6		
4,33	12		
3,93	10		
3,82	6		
3,56	18		
3,44	11		
3,38	11		
3,24	70		

REIVINDICACIONES

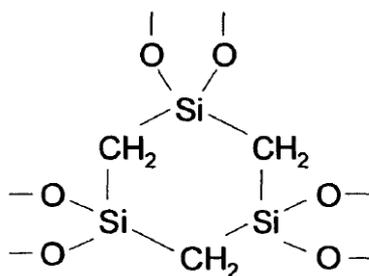
1. Silicatos y silicatos metálicos, híbridos orgánicos-inorgánicos, caracterizados por una estructura cristalina que contiene unidades estructurales de fórmula (a), en donde R es un grupo orgánico:



y que contienen opcionalmente uno o más elementos T seleccionados de entre los elementos pertenecientes a los grupos III B, IV B, V B, y metales de transición.

2. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 1, en los que dichas unidades (a) están conectadas entre sí y al elemento T, cuando el mismo esté presente, por medio de átomos de oxígeno.
3. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 1 ó 2, en los que el grupo orgánico R contenido en la unidad estructural (a) es un grupo alifático, arílico, o alifático-arílico mixto.
4. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 3, en los que los grupos alifáticos son saturados o insaturados, lineales o ramificados.
5. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 4, en los que R es un grupo alquilo que contiene entre 1 y 3 átomos de carbono seleccionados de entre  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-C_3H_6-$  lineales o ramificados.
6. Silicatos y silicatos metálicos híbridos orgánicos-inorgánicos según una o más de las reivindicaciones anteriores, denominados ECS-10, caracterizados por:

- una estructura cristalina que contiene, como unidades estructurales (a), unidades que presentan la siguiente fórmula:



y que opcionalmente contienen uno o más elementos T seleccionados de entre los elementos pertenecientes a los grupos III B, IV B, V B, y metales de transición,

- un patrón de difracción de rayos X en polvo, usando radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ), que presenta las intensidades y posiciones de las reflexiones que se comunican en la siguiente tabla 1:

TABLA 1

d (Å)	Intensidad	d (Å)	Intensidad
13,0+/- 0,1	vs	3,12+/-0,02	w
9,39+/- 0,08	vw	3,07+/-0,02	w
7,62+/- 0,06	vw	2,82+/-0,01	vw
6,49+/- 0,05	vw	2,78+/-0,01	vw
5,43+/- 0,05	w	2,75+/-0,01	vw
5,33+/- 0,05	w	2,67+/-0,01	w
5,02+/- 0,05	w	2,61+/-0,01	w
4,71+/- 0,04	w		

## ES 2 443 144 T3

d (Å)	Intensidad	d (Å)	Intensidad
4,43+/- 0,04	vw		
4,33+/- 0,04	w		
3,93+/- 0,03	vw		
3,81+/- 0,03	vw		
3,56+/- 0,03	w		
3,43+/- 0,03	w		
3,38+/- 0,03	w		
3,24+/- 0,03	s		

en donde d indica la distancia interplanar y la intensidad de las reflexiones se expresa como:

$vs = I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 100 – 80  
 $s = I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 80 – 50  
 $m = I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 50 – 30  
 $w = I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo 30 – 10  
 $vw = I/I_0 \cdot 100$  está en el intervalo < 10

5

10

en donde  $I/I_0 \cdot 100$  representa la intensidad relativa calculada midiendo la altura de los picos y obteniendo un porcentaje con respecto a la altura del pico de mayor intensidad.

7.

Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 1, 2 ó 6, en los que los elementos T, cuando están presentes, son tri- o tetra-valentes, en coordinación tetraédrica, y forman unidades de  $TO_4$  conectadas por medio de puentes de oxígeno a la unidad estructural (a).

15

8. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 7, en los que las unidades de  $TO_4$ , además de estar conectadas a las unidades (a) de tipo estructural, están también conectadas entre sí.

20

9. Silicatos y silicatos metálicos según una o más de las reivindicaciones anteriores, en los que la relación molar es  $Si/(Si+T)$  es superior a 0,3 e inferior o igual a 1, donde Si es el silicio contenido en la unidad estructural de fórmula (a).

25

10. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 9, en los que la relación  $Si/(Si+T)$  es superior o igual a 0,5 e inferior o igual a 1.

11. Silicatos y silicatos metálicos según una o más de las reivindicaciones anteriores, en los que T, cuando está presente, es un elemento seleccionado de entre Si, Al, Fe, Ti, B, P, Ge, Ga o es una mezcla de los mismos.

30

12. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 11, en los que T es silicio, aluminio, hierro o mezclas de los mismos.

13. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 12, en los que T es aluminio o una mezcla de silicio y aluminio.

35

14. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 1, 2 ó 6, que contienen cationes Me.

15. Silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 14, en los que los cationes son cationes de metales alcalinos, metales alcalino-térreos, cationes de lantánidos o mezclas de los mismos.

40

16. Silicatos y silicatos metálicos híbridos según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por la siguiente fórmula (b):



45

en donde 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 III B, IV B, V B y metales de transición,

Me es por lo menos un catión de valencia n

50

C es carbono

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

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

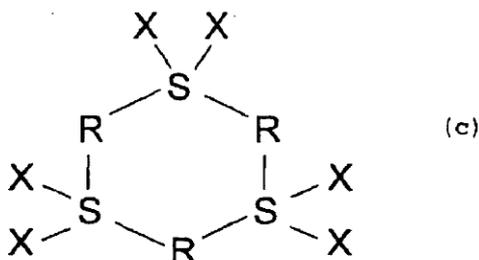
n es la valencia del catión Me

z se encuentra comprendido entre 0,5 y 10.

17. Silicatos y silicatos metálicos según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizados por señales de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR cuyo desplazamiento químico se sitúa en el intervalo entre -5 y -90 ppm.

18. Proceso para preparar los silicatos y silicatos metálicos según una o más de las reivindicaciones anteriores, que comprende:

(1) adicionar un trisilano de fórmula (c)



en donde R es un grupo orgánico y X es un sustituyente que puede estar hidrolizado, en una mezcla acuosa que contiene por lo menos un hidróxido de por lo menos un metal Me seleccionado de entre metales alcalinos y/o alcalino-térreos, y opcionalmente una o más fuentes de uno o más elementos T seleccionados de entre los elementos pertenecientes a los grupos III B, IV B, V B, y metales de transición,

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

(3) recuperar el sólido y secarlo.

19. Proceso según la reivindicación 18, en el que en la fase (1), además del hidróxido de metal Me, están presentes una o más sales de metal Me.

20. Proceso según la reivindicación 18, en el que el grupo R del trisilano de fórmula (c) es un grupo alifático, arílico o mixto alifático-arílico.

21. Proceso según la reivindicación 20, en el que el grupo R se selecciona de entre  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_6-$  ramificados o lineales.

22. Proceso según la reivindicación 18, 19, 20 ó 21 para preparar silicatos y silicatos metálicos del tipo ECS-10 en donde se usa un trisilano de fórmula (c), siendo  $-\text{CH}_2-$  el grupo R del mismo.

23. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, en el que el sustituyente X se selecciona de entre cloro, bromo, flúor, yodo y un grupo alcoxilo de fórmula  $-\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$ , en donde m es un entero seleccionado de entre 1, 2 y 3.

24. Proceso según la reivindicación 23, en el que X es un grupo alcoxilo.

25. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, para preparar silicatos y silicatos metálicos del tipo ECS-10, en donde, como trisilano de fórmula (c), se usa 1,1,3,3,5,5 hexaetoxi-1,3,5 trisiliciclohexano.

26. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, en el que la fuente del elemento T, cuando está presente, se selecciona de los alcóxidos y sales solubles correspondientes.

27. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, en el que el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de sodio y/o potasio.

28. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, en el que la mezcla de la fase (1) se prepara mezclando los reactivos en las siguientes relaciones molares:

$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T})$  es superior a 0,3 e inferior o igual a 1,

$$\text{Me}^+/\text{Si} = 0,05 - 5$$

$$\text{OH}^-/\text{Si} = 0,05 - 2$$

5

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 100$$

en donde Si es silicio contenido en el trisilano de fórmula (c).

- 10 29. Proceso según la reivindicación 28, en el que la mezcla de la fase (1) se prepara mezclando los reactivos en las siguientes relaciones molares:

$$\text{Si}/(\text{Si}+\text{T}) = 0,3 - 0,9$$

15

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

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

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

20

en donde Si es el silicio contenido en el trisilano de fórmula (c).

30. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, en el que, en la fase (2), la mezcla se mantiene en una autoclave, bajo condiciones hidrotermales y presión autógena, y opcionalmente bajo agitación.
- 25 31. Proceso según la reivindicación 30, en el que la temperatura está comprendida entre 70 y 180°C.
32. Proceso según la reivindicación 31, en el que la temperatura está comprendida entre 80 y 150°C.
- 30 33. Proceso según la reivindicación 30, 31 ó 32, en el que el tiempo está comprendido entre 1 hora y 50 días.
34. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, en el que el secado se efectúa a una temperatura comprendida entre 50 y 80°C, durante un tiempo suficiente para eliminar agua de una manera completa.
- 35 35. Proceso según la reivindicación 34, en el que el tiempo de secado está comprendido entre 2 y 24 horas.
36. Proceso según la reivindicación 18 ó 22, en el que los silicatos y silicatos metálicos obtenidos se someten a tratamientos de intercambio iónico.
- 40 37. Uso de los silicatos y silicatos metálicos según la reivindicación 18, 22 ó 36, en el que los silicatos y silicatos metálicos obtenidos se someten a un tratamiento de conformado, unión o deposición de capa fina.
- 45 38. Uso de los silicatos y silicatos metálicos según una o más de las reivindicaciones anteriores, como tamices moleculares, adsorbentes, en el campo de la catálisis, en el campo de la electrónica, en el campo de los sensores, en el campo de las nanotecnologías.

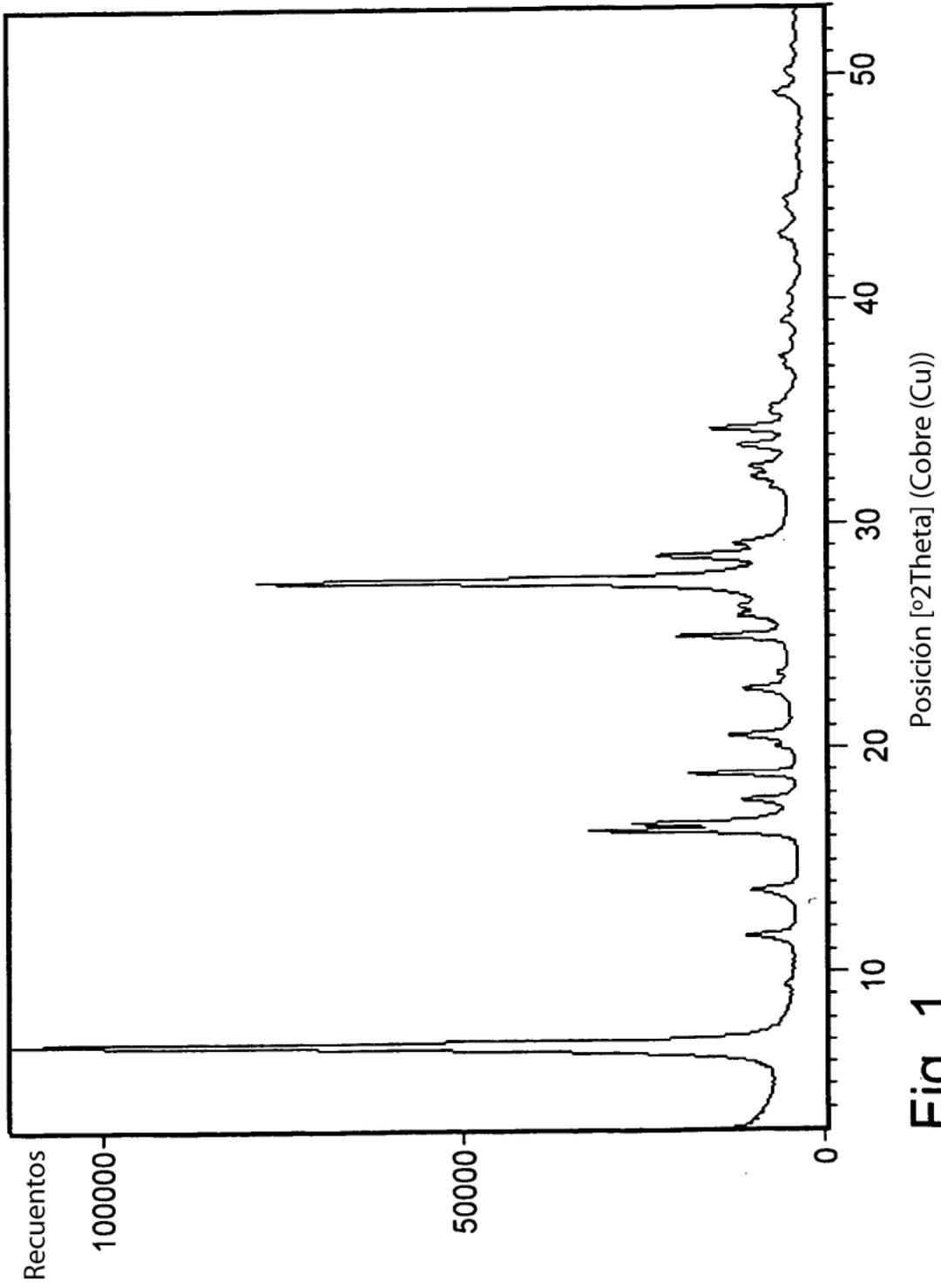


Fig. 1