

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 477**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/44** (2006.01)

**C09C 1/28** (2006.01)

**C09C 1/42** (2006.01)

**C09C 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2014 PCT/FR2014/051553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202920**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2014 E 14737290 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3010857**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas silico/germano-metálicas funcionalizadas y composición obtenida**

30 Prioridad:

**21.06.2013 FR 1355964**

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

**20.09.2018**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)  
Campus Gérard-Mégie, 3, rue Michel-Ange  
75794 Paris Cedex 16, FR y  
UNIVERSITÉ PAUL SABATIER TOULOUSE III (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LE ROUX, CHRISTOPHE;  
MICOUD, PIERRE;  
MARTIN, FRANÇOIS y  
DUMAS, ANGELA**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 682 477 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

Procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas silico/germano-metálicas funcionalizadas y composición obtenida

5

**[0001]** La invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas por al menos un grupo orgánico. La invención también se refiere a tal composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas por al menos un grupo orgánico.

10

**[0002]** A lo largo del texto, se designa por "partícula mineral silico/germano-metálica" a cualquier partícula que comprende al menos un átomo de silicio (Si) y/o al menos un átomo de germanio (Ge) y al menos un átomo metálico seleccionado entre el grupo formado por metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de transición.

15

**[0003]** Las partículas minerales funcionalizadas por al menos un grupo orgánico o "partículas híbridas orgánico-inorgánicas" presentan un interés creciente en diversos campos de la química, particularmente en el campo de la catálisis, por su capacidad de combinar ciertas ventajas de compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos. La creación de interacciones fuertes entre compuestos orgánicos e inorgánicos permite una inmovilización a largo plazo de especies orgánicas en compuestos inorgánicos, proporcionando a las especies orgánicas el orden estructural de los compuestos inorgánicos.

20

**[0004]** Se sabe que funcionaliza filosilicatos (silicatos laminares) tales como talco mediante el injerto de alcoorganosilanos. Sin embargo, los materiales híbridos orgánico-inorgánicos así obtenidos no permiten alcanzar tasas de injerto satisfactorias.

25

**[0005]** Como otra alternativa a la preparación de híbridos orgánico-inorgánicos, también se conocen los procedimientos de síntesis directa de tales materiales por vía sol-gel. Sin embargo, estos materiales presentan propiedades cristalinas muy bajas y propiedades estructurales muy alejadas de las de los filosilicatos naturales o sintéticos no híbridos. Además, estas síntesis por sol-gel no se pueden llevar a cabo generalmente en un medio acuoso.

30

**[0006]** La publicación científica titulada "Some features associated with organosilane groups grafted by the sol-gel process onto synthetic talc-like phyllosilicates" Sales J A A y col., JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NUEVA YORK, NY, EE. UU., vol. 297, n.º 1, 1 de mayo de 2006, páginas 95-103 (XP024909735) describe, por ejemplo, la síntesis de un silicato de magnesio orgánico/inorgánico a partir de nitrato de magnesio y un agente de sililación (3-cloropropiltrimetoxisilano) a temperatura ambiente.

35

**[0007]** Además, el documento WO 2012/085239 describe un procedimiento de preparación de partículas minerales sintéticas de filosilicato en el que se lleva a cabo un tratamiento hidrotérmico de un hidrogel precursor de dichas partículas minerales sintéticas en presencia de una sal de carboxilato.

40

**[0008]** En este contexto, la invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento que permite preparar una composición que comprende partículas minerales sintéticas silico/germano-metálicas híbridas orgánicas/inorgánicas cuyas propiedades estructurales son similares a las de los filosilicatos, y en particular al talco.

45

**[0009]** La invención tiene por objeto proporcionar tal procedimiento cuya implementación es simple, rápida, compatible con las limitaciones de una explotación industrial, y no produzca emisiones de compuestos químicos contaminantes.

50

**[0010]** Para hacer esto, la invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1.

**[0011]** En contra de lo que podía esperarse, los inventores han descubierto que es posible preparar partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas de tipo híbridas inorgánicas/orgánicas mediante la realización de un tratamiento hidrotérmico de un hidrogel precursor que comprende partículas silico/germano-metálicas funcionalizadas, es decir, que presentan al menos un grupo orgánico.

55

**[0012]** Además, es posible preparar un hidrogel precursor que comprende partículas silico/germano-metálicas que presentan grupos hidrocarbonados por una simple reacción de precipitación entre:

60

- una sal metálica y,
- a modo de fuente de silicio, una fuente de silicio mineral tal como una sal de metasilicato, en particular metasilicato

de sodio  $\text{Na}_2\text{OSiO}_2$ , metasilicato de potasio  $\text{K}_2\text{OSiO}_2$  y metasilicato de amonio  $(\text{NH}_3)_2\text{OSiO}_2$  o sílice  $\text{SiO}_2$ , y/o a modo de fuente de germanio, una fuente de germanio mineral tal como una sal de metagermanato, en particular metagermanato de sodio  $\text{Na}_2\text{OGeO}_2$ , metagermanato de potasio  $\text{K}_2\text{OGeO}_2$  y metagermanato de amonio  $(\text{NH}_3)_2\text{OGeO}_2$  y,

- 5 - un oxisilano (en particular un trialcóxilisilano o un trihidroxilisilano) y/o un oxigermano soluble(s) en agua y en el medio de reacción que comprende dicha sal metálica y la fuente de silicio, en particular la sal de metasilicato y/o la sílice y/o la fuente de germanio, especialmente la sal de metagermanato.

**[0013]** Ventajosamente y según la invención, dicha reacción de precipitación se lleva a cabo en un medio acuoso. Por lo tanto, la preparación de dicho hidrogel precursor no requiere el uso de disolventes orgánicos que sean peligrosos para los seres humanos o el medio ambiente, pero se puede llevar a cabo de forma muy ventajosa en un medio acuoso. En particular, dicho oxisilano y/u oxigermano usado(s) en un procedimiento según la invención presenta(n) una solubilidad total en un medio acuoso.

15 **[0014]** Ventajosamente y según la invención, M es un metal seleccionado entre el grupo formado por magnesio, cobalto, cinc, cobre, manganeso, hierro, níquel y cromo.

**[0015]** Ventajosamente y según la invención, el tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel precursor se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C, para obtener partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas sin alterar el grupo orgánico portado por el hidrogel precursor. De hecho, los inventores han descubierto sorprendentemente que es posible obtener partículas minerales silico/germano-metálicas, por una parte, cuyas propiedades estructurales y cristalinas son superiores a las del hidrogel precursor, y por otra parte, cuyos grupos orgánicos portados por el hidrogel precursor se conservan permitiendo la obtención de partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas.

25 **[0016]** En particular, ventajosamente y según la invención, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200 °C y 260 °C, y en particular entre 240 °C y 250 °C.

**[0017]** A lo largo del texto, se designa por "tratamiento hidrotérmico a presión" a cualquier tratamiento llevado a cabo en un recipiente cerrado, tal como un autoclave, en presencia de agua, a una temperatura predeterminada y a una presión superior a la presión atmosférica.

**[0018]** A lo largo del texto, se designa por "grupo hidrocarbonado" se refiere a cualquier grupo que comprende átomos de carbono e hidrógeno, y opcionalmente heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo...).

35 **[0019]** En particular, las partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas preparadas mediante un procedimiento según la invención comprenden al menos un enlace químico del tipo Si-A, es decir, al menos una parte de los átomos de silicio de dichas partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas presentan un enlace químico con al menos un grupo orgánico A.

40 **[0020]** Ventajosamente y según la invención, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo en presencia de al menos una sal de carboxilato de fórmula  $\text{R}_8\text{-COOM}'$  en la que:

- M' designa un metal seleccionado entre el grupo formado por Na y K, y  
45 - R8 se selecciona entre H y los grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono.

**[0021]** Además, la duración del tratamiento hidrotérmico es adecuada para permitir la obtención de dichas partículas minerales, dependiendo en particular de la temperatura a la que se realiza el tratamiento hidrotérmico. Ventajosamente y según la invención, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo durante un periodo comprendido entre 1 segundo y 30 días, en particular entre 10 segundos y 24 horas.

**[0022]** Ventajosamente y según la invención, el tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel se lleva a cabo en una cámara de volumen constante, por ejemplo por medio de un autoclave. Puede tratarse, por ejemplo, de un autoclave formado por una aleación a base de níquel tal como Hastelloy® (comercializado por Haynes International, Kokomo, EE. UU.) o un autoclave de titanio o posiblemente acero con camisa interior de politetrafluoroetileno (PTFE). Tal autoclave puede presentar cualquier capacidad, por ejemplo, una capacidad que oscila de 200 ml a 50 l.

**[0023]** El tratamiento hidrotérmico puede llevarse a cabo con o sin agitación mecánica. En una variante particularmente ventajosa de un procedimiento según la invención, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo bajo agitación mecánica. Para este fin, se puede por ejemplo usar un autoclave provisto de una hélice metálica interna.

**[0024]** Ventajosamente y según la invención, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0,5 MPa (5 bar) y 20 MPa (200 bar). Ventajosamente y según la invención, dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo bajo presión autógena, es decir, a una presión al menos igual a la presión de vapor de saturación del agua (presión a la que la fase de vapor está en equilibrio con la fase líquida). La presión autógena alcanzada en el autoclave durante el tratamiento hidrotérmico depende, por lo tanto, en particular de la temperatura a la que se lleva a cabo dicho tratamiento hidrotérmico, del volumen del autoclave y de la cantidad de agua presente. También es posible llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico a una presión superior a la presión de vapor de saturación del agua o a la presión autógena, en el recipiente en el que tiene lugar el tratamiento hidrotérmico.

5 Para hacer esto, se inyecta un gas químicamente neutro con respecto a la reacción hidrotérmica en el autoclave o el recipiente en el que tiene lugar el tratamiento hidrotérmico. Tal gas se selecciona entre el grupo formado por gases inertes (gases raros), en particular argón, nitrógeno (N<sub>2</sub>), dióxido de carbono y aire (aire comprimido).

**[0025]** Ventajosamente y según la invención, se agrega en el autoclave, con dicho hidrogel precursor, una cantidad de agua (preferentemente agua destilada) al menos suficiente para crear, en el interior de este autoclave calentado a temperatura de tratamiento, una atmósfera de vapor de saturación.

**[0026]** Ventajosamente y según la invención, dicho hidrogel precursor tiene la fórmula ((Si<sub>y</sub>Ge<sub>1-y</sub>)<sub>x</sub>((Si<sub>z</sub>Ge<sub>1-z</sub>)-A)<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>M<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O en la que:

- 20 - Si designa silicio,  
 - Ge designa germanio,  
 - x es un número real del intervalo [0,25; 1],  
 - y es un número real del intervalo [0; 1],  
 25 - z es un número real del intervalo [0; 1],  
 - M designa el átomo metálico,  
 - n' está relacionado con un número de molécula(s) de agua asociada(s) a dicho hidrogel.

**[0027]** Las proporciones atómicas de silicio y germanio que llevan grupos orgánicos (z y (1-z)) o no (y y (1-y)) pueden ser idénticos o diferentes, en particular y y z son valores muy similares o idénticos.

**[0028]** Según otra formulación, el hidrogel precursor comprende:

- entre 0 -límite excluido- y 3 moléculas de A,  
 35 - 4 átomos de silicio y/o germanio según la siguiente fórmula química: 4 [(Si<sub>y</sub>Ge<sub>1-y</sub>)<sub>x</sub> ((Si<sub>z</sub>Ge<sub>1-z</sub>)-A)<sub>1-x</sub>], siendo x un número real del intervalo [0, 25; 1], y siendo un número real del intervalo [0; 1] y z es un número real del intervalo [0; 1],  
 - 3 átomos de metal M, M designa al menos un metal divalente con la fórmula Mg<sub>w(1)</sub>Co<sub>w(2)</sub>Zn<sub>w(3)</sub>Cu<sub>w(4)</sub>Mn<sub>w(5)</sub>Fe<sub>w(6)</sub>Ni<sub>w(7)</sub>Cr<sub>w(8)</sub> en la que cada w(i) representa un número real del intervalo [0; 1], y tal
- $$\sum_{i=1}^8 w(i) = 1,$$
- 40 que  
 - (10-ε) átomos de oxígeno ((10-ε) O), ε es un número real del intervalo [0; 10],  
 - (2 + ε) grupos hidroxilo ((2 + ε) (OH)), siendo ε un número real del intervalo [0; 10].

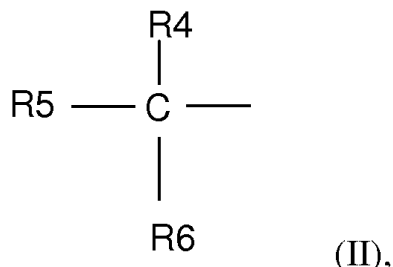
**[0029]** El hidrogel precursor corresponde por lo tanto a la siguiente fórmula química: 4 [(Si<sub>y</sub>Ge<sub>1-y</sub>)<sub>x</sub> ((Si<sub>z</sub>Ge<sub>1-z</sub>)-A)<sub>1-x</sub>] (3 M) ((10-ε) O) ((2+ε) (OH)).

**[0030]** Además, las moléculas de agua se pueden unirse a las partículas de este hidrogel precursor. Se trata de moléculas de agua adsorbidas o fisisorbidas (asociadas) con partículas de hidrogel precursor y no de moléculas de agua de constitución habitualmente presentes en los espacios interfoliares de ciertas partículas de filosilicatos.

**[0031]** En una variante ventajosa de un procedimiento según la invención, dicho hidrogel precursor tiene la fórmula (Si<sub>x</sub>(Si-A)<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>M<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O en la que:

- x es un número real del intervalo [0,25; 1],  
 55 - A se selecciona entre grupos alifáticos, grupos aromáticos y grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un heteroátomo,  
 - M designa un átomo metálico,  
 - n' se refiere a un número de molécula(s) de agua asociada(s) a dicho hidrogel.

**[0032]** Ventajosamente y según la invención, el grupo A tiene la fórmula (II):



5  
en la que:

R4, R5 y R6, son idénticos o diferentes, y se seleccionan entre H y grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un heteroátomo. En particular, en la fórmula (II), al menos dos de los grupos R4, R5 y R6 son hidrógenos H y el tercero se selecciona entre un hidrógeno H y un grupo hidrocarbonado que comprende al menos un heteroátomo.

**[0033]** Ventajosamente y según la invención, en la fórmula (I), A se selecciona entre grupos metilo y grupos hidrocarbonados de fórmula  $\text{Q-}[\text{CH}_2]_n$ - en la que:

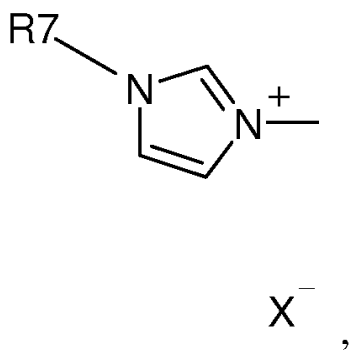
15 - Q es un grupo que comprende al menos un átomo de nitrógeno,  
- n es un número entero comprendido entre 3 y 11.

**[0034]** Ventajosamente y según la invención, n es un número entero comprendido entre 3 y 11, y en particular entre 3 y 5.

20 **[0035]** Además, ventajosamente y según la invención, Q se selecciona entre  $\text{H}_2\text{N-}$  y grupos hidrosolubles cíclicos catiónicos, especialmente aromáticos, que comprenden al menos un heteroátomo.

**[0036]** Ventajosamente y según la invención, Q se selecciona entre los grupos que comprenden un catión de imidazolio o un catión de piridinio o un catión de amonio cuaternario.

**[0037]** Ventajosamente y según la invención, Q se selecciona entre los siguientes grupos de fórmula:



30  
en la que:

- R7 se selecciona entre grupos alquilo lineales y ramificados que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono,  
-  $\text{X}^-$  es un anión en el que X se selecciona entre cloro, yodo y bromo.

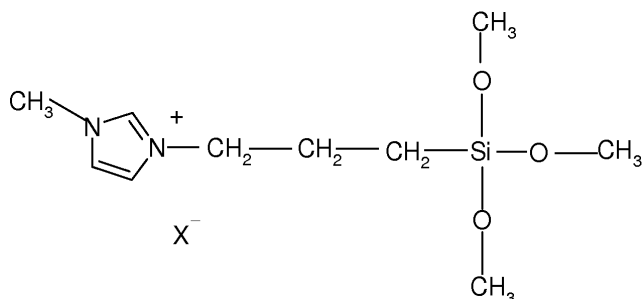
35 **[0038]** Ventajosamente y según la invención, R7 se selecciona entre grupos alquilo lineales y ramificados que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, en particular de 1 a 10 átomos de carbono y en particular de 1 a 4 átomos de carbono.

40 **[0039]** Ventajosamente, A es un grupo catiónico. Por lo tanto, contribuye a conferir un carácter hidrosoluble al

compuesto seleccionado entre oxisilanos y oxigermanos solubles en agua y con la fórmula (I).

**[0040]** Más particularmente, R1, R2 y R3 representan cada uno grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) o etilo (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). De este modo, ventajosamente y según la invención, dicho oxisilano tiene la fórmula:

5



en la que X<sup>-</sup> es un anión en el que X se selecciona entre cloro, yodo y bromo. En este caso, el oxisilano (un trialcoxisilano) es una sal de 1-(trimetoxisililpropil)-3-metilimidazolio.

10

**[0041]** En un procedimiento según la invención, se adaptan las cantidades de sal metálica, sal de metasilicato y/o sal de metagermanato y oxisilano y/u oxigermano para formar las partículas silico/germano-metálicas deseadas, la estructura de las partículas silico/germano-metálicas del silicato laminar obtenidas que está directamente controlada por la relación atómica entre el metal M y el silicio y/o el germanio (M/[Si+Ge]).

15

**[0042]** Ventajosamente y en una variante particular según la invención, dicha sal metálica, dicha sal de metasilicato, en particular metasilicato de sodio y/o sal de metagermanato, en particular metagermanato de sodio y dicho oxisilano y/u oxigermano se ponen en contacto de modo que la relación atómica entre el metal M y el silicio y/o el germanio (M/[Si+Ge]) es esencialmente igual a 0,75. Tal relación atómica entre el metal M y el silicio y/o el germanio corresponde a la relación atómica de un mineral tal como el talco, que lo caracteriza, y en el que el metal M es magnesio. De esta manera, por ejemplo, se obtiene un hidrogel precursor que comprende partículas silico/germano-metálicas que presentan la estequiometría del talco (4 átomos de silicio y/o germanio para 3 átomos de magnesio). En otras palabras, dichas partículas silico/germano-metálicas del hidrogel precursor (así como las partículas minerales silico/germano-metálicas obtenidas después del tratamiento hidrotérmico) comprenden 4 átomos de silicio y/o germanio para 3 átomos de metal M.

**[0043]** Además, ventajosamente y según la invención, la relación molar entre el conjunto de oxisilano y oxigermanato, por una parte, y el conjunto de sales de metasilicato, en particular metasilicato de sodio y/o metagermanato, en particular metagermanato de sodio, por otra parte, está comprendida entre 0,001 y 3. La relación molar entre oxisilano y/u oxigermano y sal(es) de metasilicato, particularmente metasilicato de sodio y/o metagermanato, especialmente metagermanato de sodio, corresponde a la cantidad de moles de oxisilano(s) y/u oxigermano(s) en la cantidad de moles de sal de metasilicato y/o sal de metagermanato puesta en contacto en el medio de co-precipitación del hidrogel precursor.

**[0044]** De este modo, ventajosamente y según la invención, se incluye el porcentaje atómico de oxisilano/oxigermano relativo al número total de moles de silicio/germano (sal de metasilicato y/o sal de metagermanato y oxisilano(s) y/u oxigermano) entre 0,1 % y 75 %, especialmente entre 3 % y 60 % y más particularmente entre 5 % y 50 %. De esta manera, se obtiene un hidrogel precursor que comprende partículas silico/germano-metálicas funcionalizadas, seguido de una composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas, que pueden presentar grupos hidrocarbonados en diversas proporciones y en particular pueden contener hasta 75 %, en particular hasta 50 %, de átomos de silicio y/o germanio unidos covalentemente a un grupo orgánico, en particular un grupo de fórmula A.

**[0045]** Ventajosamente y según la invención, dicha sal metálica utilizada para la preparación del hidrogel precursor se selecciona entre las sales metálicas de magnesio, cobalto, cinc, cobre, manganeso, hierro, níquel y/o cromo. En particular, ventajosamente y según la invención, dicha sal metálica se selecciona entre cloruros metálicos de fórmula MCl<sub>2</sub> y acetatos metálicos de fórmula M(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, (M puede seleccionarse entre el grupo formado por magnesio, cobalto, cinc, cobre, manganeso, hierro, níquel y cromo) y sulfatos metálicos. Preferentemente, dicha sal metálica se selecciona entre MgCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>2</sub> y Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, Cr(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y MgSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

50

- 5 **[0046]** Ventajosamente y según la invención, antes o después de la reacción de precipitación del hidrogel precursor y antes o después del tratamiento hidrotérmico, se lleva a cabo un intercambio al menos parcial del anión  $X^-$  con al menos una especie aniónica seleccionada entre ión bromuro  $Br^-$ , ion yoduro  $I^-$ , anión fluorosulfonato, anión bis(flurosulfonil)amida, anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, anión trifluorometanosulfonato, anión hexafluorofosfato, anión tetrafluoroborato, anión acetato, anión nitrato  $NO_3^-$  o un anión nitrito  $NO_2^-$ . Tal intercambio por metátesis permite modular el carácter más o menos hidrófilo o hidrófobo de las partículas minerales sintéticas silico/germano-metálicas preparadas. El anión bis(trifluorometanosulfonil)amida presenta, por ejemplo, un carácter hidrófobo importante.
- 10 **[0047]** En particular, ventajosamente y según la invención, para llevar a cabo el tratamiento hidrotérmico, el anión  $X^-$  del hidrogel precursor se selecciona de modo que presente una dureza (según la teoría de ácidos y bases duras y blandas o dureza de Pearson) inferior a la dureza del carboxilato (por ejemplo, ion acetato) posiblemente agregado antes del tratamiento hidrotérmico.
- 15 **[0048]** Ventajosamente y según la invención, en el caso de que se use un trialcoxisilano, también es posible llevar a cabo tal intercambio al menos parcial desde el principio, es decir, antes de llevar a cabo dicha reacción de co-precipitación añadiendo tal anión en el medio de co-precipitación de partida.
- 20 **[0049]** Ventajosamente y según la invención, se añade, al medio de reacción de co-precipitación, al menos un ácido seleccionado entre ácido clorhídrico (HCl), ácido acético ( $CH_3COOH$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), el número total de moles de iones cloruro e iones acetato es igual al número de moles de sodio Na en dicho medio de reacción de co-precipitación.
- 25 **[0050]** En una variante de realización según la invención, dicha reacción de co-precipitación del hidrogel se lleva a cabo en presencia de una sal adicional, en particular una sal de la misma naturaleza química que la(s) sal(es) presente(s) en el medio de co-precipitación del hidrogel, después de la precipitación de al menos una parte de dicho hidrogel. De este modo, se añade por ejemplo, en el medio de reacción de co-precipitación del hidrogel, cloruro de sodio (NaCl) o una sal de carboxilato de fórmula  $R_8-COOM'$  en la que:
- 30 - M' designa un metal seleccionado entre el grupo formado por Na y K, y  
- R8 se selecciona entre H y grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono.
- 35 **[0051]** La presencia de al menos una de tales sales adicionales permite favorecer la reacción de co-precipitación del hidrogel precursor, especialmente cuando la concentración de oxisilano es alta (es decir, cuando x es inferior a 0,75 y más particularmente inferior a 0,50) y mejora la organización atómica del hidrogel precursor.
- 40 **[0052]** Ventajosamente y según la invención, la concentración de sal(es) adicional(es) en el medio de reacción de co-precipitación del hidrogel precursor es inferior a 5 mol/l, por ejemplo comprendida entre 0,2 mol/l y 4 mol/l.
- 45 **[0053]** Ventajosamente y según la invención, el tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo con un hidrogel precursor licuado que tiene una relación líquido/sólido comprendida entre 2 y 20, en particular entre 5 y 15 (la cantidad de líquido se expresa en  $cm^3$ , y la cantidad de sólido, en gramos, y designando la cantidad de hidrogel seco únicamente, es decir, sin tener en cuenta la(s) sal(es) de carboxilato). Opcionalmente, si es necesario, se añade a dicho hidrogel precursor licuado una cantidad de agua adecuada para alcanzar esta relación.
- 50 **[0054]** Ventajosamente y según la invención, al final de un tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel precursor, se obtiene una composición que se presenta en forma de una suspensión que contiene partículas minerales silico/germano-metálicas.
- 55 **[0055]** Ventajosamente y según la invención, al final del tratamiento hidrotérmico, se recupera una composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálico funcionalizadas en suspensión en una solución acuosa de sal(es) de carboxilato. Dicha composición puede someterse entonces a una etapa de secado, después de una posible etapa de lavado con agua para eliminar al menos parcialmente la(s) dicha(s) sal(es) de carboxilato. Dicha etapa de lavado comprende, por ejemplo, al menos un ciclo de lavado/centrifugación de dicha composición.
- 60 **[0056]** Dicha composición que comprende partículas minerales obtenidas mediante un procedimiento según la invención también se puede secar mediante cualquier técnica de secado en polvo. El secado también se puede llevar a cabo por medio de un horno, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 60 °C y 130 °C, durante 1

hora a 48 horas, mediante liofilización, bajo irradiación de microondas o por atomización.

**[0057]** La invención se extiende a una composición que se puede obtener mediante un procedimiento según la invención.

5

**[0058]** La invención, por lo tanto, también se refiere a una composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas, de los cuales 1 % a 75 %, especialmente 17 % a 75 %, en particular 20 % a 60 %, de los átomos de silicio y/o átomos de germanio están unidos covalentemente a al menos un grupo orgánico. Esta proporción de grupo orgánico se mide preferentemente mediante análisis elemental.

10

**[0059]** Por lo tanto, la invención se refiere a una composición según la reivindicación 11. Una composición según la invención comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas, de los que 1 % a 75 %, especialmente 17 % a 75 %, en particular 20 % a 60 %, átomos de silicio y/o átomos de germanio se unen covalentemente a al menos un grupo orgánico.

15

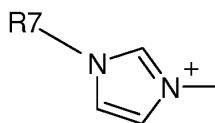
**[0060]** Ventajosamente y según la invención, A se selecciona entre el grupo formado por grupos hidrocarbonados catiónicos que comprenden al menos un heteroátomo.

**[0061]** Ventajosamente y según la invención, A designa un grupo seleccionado entre el grupo formado por grupos orgánicos catiónicos heteroaromáticos.

20

**[0062]** Ventajosamente y según la invención, Q se selecciona entre el grupo formado por grupos orgánicos catiónicos heteroaromáticos que comprenden al menos un catión imidazolio.

**[0063]** Ventajosamente y según la invención, Q es un grupo que comprende al menos un catión de imidazolio y de fórmula (III) a continuación:



X<sup>-</sup> (III),

30 en la que:

- R7 se selecciona entre alquilos lineales y ramificados que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono,
- X<sup>-</sup> es un anión seleccionado entre un anión cloruro, un anión yoduro, un anión bromuro, un anión fluorosulfonato, un anión bis(flurosulfonil)amida, un anión d bis(trifluorometanosulfonil)amida, un anión trifluorometanosulfonato, un anión hexafluorofosfato, un anión tetrafluoroborato, un anión acetato, un anión nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o incluso un anión nitrito NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

35

**[0064]** En particular, ventajosamente y según la invención, en la fórmula ((Si<sub>y</sub>Ge<sub>1-y</sub>)<sub>x</sub>((Si<sub>z</sub>Ge<sub>1-z</sub>)-A)<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>M<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, M es un metal seleccionado entre el grupo formado por magnesio, cobalto, cinc, cobre, manganeso, hierro, níquel y cromo.

40

**[0065]** Ventajosamente, una composición según la invención presenta, en difracción de rayos X, una línea de difracción característica de un plano (001), en particular una única línea de difracción característica de un plano (001), situada a una distancia comprendida entre 10 Å y 25 Å. De hecho, los inventores han descubierto que la línea de difracción característica del plano (001) se desplaza hacia distancias mayores con respecto a la línea de difracción de partículas silico/germano-metálicas no funcionalizadas. Este desplazamiento se debería a la presencia del grupo orgánico unido en los espacios interfoliares de las partículas minerales silico/germano-metálicas, los grupos orgánicos se unen covalentemente a átomos de silicio y/o germanio en el conjunto de la estructura y dan como resultado un aumento en la distancia interfoliar de las partículas.

45

**[0066]** Ventajosamente y según la invención, las partículas minerales silico/germano metálicas funcionalizadas presentan un tamaño medio inferior a 300 nm, especialmente inferior a 200 nm.

50

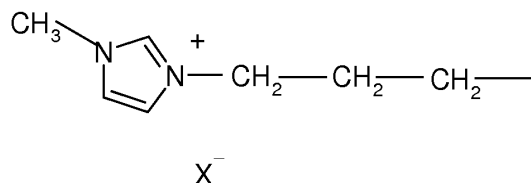
**[0067]** Ventajosa y alternativamente, una composición según la invención comprende partículas minerales



silico-metálicas funcionalizadas que tienen la fórmula  $(\text{Si}_x(\text{Si-A})_{1-x})_4\text{M}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

**[0068]** Según una variante particularmente ventajosa de una composición según la invención, el grupo A tiene la fórmula:

5



**[0069]** Ventajosamente y según la invención, una composición según la invención que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas por al menos un grupo orgánico, presenta, en difracción de rayos X, las siguientes líneas de difracción características:

- un plano (001) situado a una distancia comprendida entre 10 Å y 25 Å;
- un plano (020) situado a una distancia comprendida entre 4,45 Å y 4,60 Å;
- un plano (060) situado a una distancia comprendida entre 1,51 Å y 1,53 Å.

15

**[0070]** La invención se refiere además a un procedimiento y a una composición caracterizada en combinación por todas o algunas de las características mencionadas anteriormente o a continuación.

**[0071]** Otros objetos, ventajas y características de la invención aparecen tras la lectura de la descripción y los siguientes ejemplos.

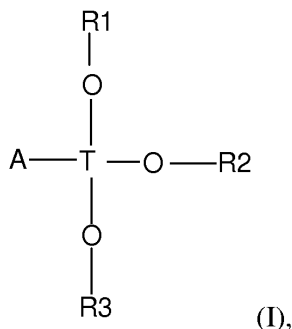
20

A/ - PROTOCOLO GENERAL DE PREPARACIÓN DE UNA COMPOSICIÓN QUE COMPRENDE PARTÍCULAS MINERALES SINTÉTICAS SILICO/GERMANO-METÁLICAS FUNCIONALIZADAS SEGÚN LA INVENCION

25 1/ - Preparación de un hidrogel precursor que comprende partículas sintéticas silico/germano-metálicas

**[0072]** Tal hidrogel precursor que comprende partículas silico/germano-metálicas se puede preparar mediante una reacción de co-precipitación en un medio acuoso que implica, a modo de reactivos:

- 30 - al menos una sal de un metal M seleccionada entre el grupo formado por magnesio, cobalto, cinc, cobre, manganeso, hierro, níquel y cromo,
  - una fuente de silicio y/o germanio tal como metasilicato de sodio  $\text{Na}_2\text{OSiO}_2$ , metagermanato de sodio  $\text{Na}_2\text{OGeO}_2$  o incluso sílice  $\text{SiO}_2$ , y
  - al menos un compuesto seleccionado entre oxisilanos y oxigermanos, dichos oxisilanos y oxigermanos son
- 35 solubles en agua y con la fórmula (I):



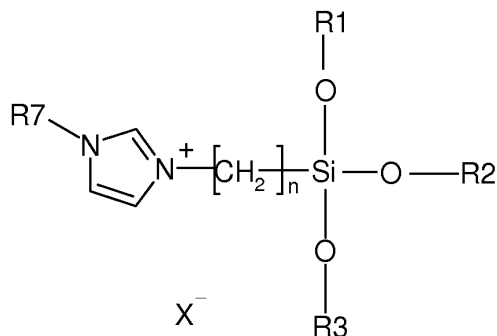
en la que :

40

- T se selecciona entre silicio y germanio,
- A se selecciona entre grupos alifáticos, grupos aromáticos y grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un heteroátomo. A designa en particular un grupo seleccionado entre un metilo y grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un heteroátomo,

- R1, R2 y R3 son idénticos o diferentes, y se seleccionan entre un hidrógeno y grupos alquilo lineales que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono.

**[0073]** En particular, dicho oxisilano puede ser un trialcoxisilano soluble en un medio acuoso y con la siguiente fórmula:



en la que :

10

- R1, R2 y R3 son idénticos o diferentes y se seleccionan entre H y grupos alquilo lineales que comprenden de 1 a 3 átomos de carbono,

- R7 se selecciona entre grupos alquilo lineales y ramificados que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono,

- n es un número entero comprendido entre 3 y 11, y

15 - X<sup>-</sup> es un anión en el que X se selecciona entre cloro, yodo y bromo.

**[0074]** Esta reacción de co-precipitación entre la(s) sal(es) del(los) metal(es) M, el metasilicato y/o el metagermanato de sodio y el oxisilano soluble (trihidroxisilano o trialcoxisilano) hidrosoluble se lleva a cabo de forma en la que la relación atómica entre el metal M, y el silicio y/o el germanio corresponde a la estructura del silicato laminar cuya obtención se busca. En particular, para la obtención de partículas silico/germano-metálicas que tienen la estequiometría del talco, esta relación atómica es esencialmente igual a 0,75. En este caso, la reacción de co-precipitación permite obtener una composición que comprende partículas silico/germano-metálicas que tienen estequiometría del talco (4 átomos de silicio (Si) y/o de germanio para 3 átomos de metal M).

25 **[0075]** Esta reacción se implementa a partir de:

1. una solución acuosa de oxisilano funcionalizado y metasilicato y/o metagermanato de sodio, y

2. una solución de sal(es) de metal(/metales), preparada con una o más sales de metal (o metales) en una solución de ácido clorhídrico o ácido acético o ácido sulfúrico.

30

**[0076]** El ácido clorhídrico HCl y/o ácido acético y/o ácido sulfúrico se añade(n) en el medio de reacción de co-precipitación de manera que el número total de moles de iones cloruro y/o iones acetato y/o iones sulfato (procedente de ácido clorhídrico y/o ácido acético y/o ácido sulfúrico y/o sal(es) metálica(s)) agregados es igual al número de moles de sodio Na (procedente de metasilicato de sodio).

35

**[0077]** La preparación de esta composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas sintéticas se lleva a cabo según el siguiente protocolo:

1. las soluciones de sal(es) de metal (o de metales) se mezclan con la solución de oxisilano y metasilicato y/o

40 metagermanato de sodio; un hidrogel precursor de co-precipitación se forma rápidamente,

2. el gel se agita (por ejemplo durante 5 minutos),

3. el hidrogel precursor se recupera después de la centrifugación (entre 2.000 y 10.000 rpm, durante 3 a 20 minutos, por ejemplo 3.500 rpm durante 5 minutos) y la eliminación del sobrenadante,

4. el hidrogel precursor se lava con agua destilada u osmotizada, llevando a cabo al menos dos ciclos de

45 lavado/centrifugación,

5. el hidrogel precursor se recupera después de la centrifugación,

6. opcionalmente, el hidrogel precursor recuperado se seca después de la centrifugación, por ejemplo, por liofilización y/o secado en un horno, por secado bajo irradiación de microondas o por atomización.

50 **[0078]** Además, es posible, por ejemplo, añadir a la solución de metasilicato de sodio y/o metagermanato de

sodio, al menos una sal adicional tal como cloruro de sodio NaCl o acetato de sodio CH<sub>3</sub>COONa (hidratado o no). La presencia de dicha sal permite favorecer la reacción de co-precipitación del hidrogel precursor, especialmente cuando la concentración de oxisilano es alta, y obtener un hidrogel precursor que presenta propiedades mejoradas. Dicha(s) sal(es) puede(n) agregarse de tal manera que su concentración en el medio de reacción de co-precipitación del hidrogel sea, por ejemplo, comprendida entre 0,2 mol/l y 4 mol/l.

**[0079]** Al final de esta primera fase de precipitación, se obtiene un hidrogel precursor que comprende partículas sintéticas silico/germano-metálicas que presentan grupos hidrocarbonados (o "hidrogel híbrido orgánico-inorgánico").

10

2/ - Intercambio de X<sup>-</sup> por otro anión

**[0080]** La composición obtenida después del secado o no del hidrogel precursor que comprende partículas silico/germano-metálicas como se obtuvo anteriormente puede añadirse a una solución acuosa que comprende, por ejemplo, un ion bromuro Br<sup>-</sup>, un ion yoduro I<sup>-</sup>, un ion cloruro, un anión fluorosulfonato, un anión bis(fluorosulfonil)amida, un anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, un anión trifluorometanosulfonato, un anión hexafluorofosfato, un anión tetrafluoroborato, un anión acetato, un anión nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o un anión nitrito NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. La concentración de uno de estos aniones en tal solución se comprende entre 0,1 mol.l<sup>-1</sup> y el límite de solubilidad de la especie química, especialmente entre 0,2 mol.l<sup>-1</sup> y 3 mol.l<sup>-1</sup>, en particular entre 0,3 mol.l<sup>-1</sup> y 1,5 mol.l<sup>-1</sup>, por ejemplo, 0,5 mol.l<sup>-1</sup>. Dicho intercambio por metátesis permite modular el carácter más o menos hidrófilo o hidrófobo de las partículas silico/germano-metálicas preparadas, siendo el anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, por ejemplo, altamente hidrófobo.

**[0081]** Antes de proceder con el tratamiento hidrotérmico, se tiene cuidado en particular de que el anión X<sup>-</sup> presente una dureza inferior a la dureza del carboxilato (por ejemplo del ion acetato) posiblemente agregado antes del tratamiento hidrotérmico.

3/ - Tratamiento hidrotérmico del hidrogel

**[0082]** El hidrogel silico/germano-metálico ((Si<sub>y</sub>Ge<sub>1-y</sub>)<sub>x</sub>((Si<sub>z</sub>Ge<sub>1-z</sub>)-A)<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>M<sub>3</sub>O<sub>11</sub>, n'H<sub>2</sub>O, secado, o no, como se obtuvo anteriormente, se somete a un tratamiento hidrotérmico, a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C.

**[0083]** Para hacer esto:

35

1. el hidrogel, tal como se obtiene después de la precipitación (cuando sea apropiado, en suspensión con la(s) sal(es) de carboxilato de fórmula (R<sub>8</sub>-COOM')) o secado previamente, se coloca en un reactor/autoclave;
2. si es necesario, se agrega con agitación una solución acuosa que comprende al menos una sal de carboxilato de fórmula R<sub>8</sub>-COOM' (en una forma hidratada o anhidra) a dicho hidrogel precursor,
3. la relación líquido/sólido se ajusta opcionalmente a un valor comprendido entre 2 y 20, en particular entre 5 y 15 (la cantidad de líquido se expresa en cm<sup>3</sup>, y la cantidad de sólido, en gramos, y designa la cantidad de hidrogel seco únicamente, es decir, sin tener en cuenta la(s) sal(es) de carboxilato,
4. el reactor/autoclave se coloca en el interior de un horno o estufa a una temperatura de reacción predeterminada (establecida entre 150 °C y 280 °C) durante todo el periodo de tratamiento.

45

**[0084]** Durante el tratamiento hidrotérmico, el hidrogel precursor adquiere gradualmente una consistencia gelatinosa. La composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas obtenida al final del tratamiento hidrotérmico presenta una cristalinidad observable en la difracción de rayos X, esta cristalinidad aumenta con la duración del tratamiento hidrotérmico y resulta en los correspondientes difractogramas por la aparición rápida de rayos característicos que se agudizan e intensifican rápidamente durante el tratamiento hidrotérmico.

**[0085]** Al final de este tratamiento hidrotérmico, por ejemplo, se obtiene una composición de talcosa que comprende partículas minerales de fórmula ((Si<sub>y</sub>Ge<sub>1-y</sub>)<sub>x</sub>((Si<sub>z</sub>Ge<sub>1-z</sub>)-A)<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> M<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> en suspensión en una solución acuosa, en particular una solución acuosa de sal(es) de carboxilato.

**[0086]** Al final de este tratamiento hidrotérmico, la composición contenida en el reactor se recupera por centrifugación (entre 3.000 y 15.000 rpm, durante 5 a 60 minutos) y luego la eliminación del sobrenadante. La solución sobrenadante contiene la(s) sal(es) opcional(es) de fórmula R<sub>8</sub>-COOM' y puede almacenarse para recuperar esta(s) sal(es) de carboxilato y para reciclarla(s).

60

**[0087]** La composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas recuperada se lava luego, preferentemente, con agua, en particular con agua destilada u osmotizada, llevando a cabo al menos dos ciclos de lavado/centrifugación.

5 **[0088]** La composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas recuperada después de la última centrifugación se puede secar a continuación:

- en un horno a una temperatura comprendida entre 60 °C y 130 °C, durante 1 a 24 horas, o incluso,
- por liofilización, por ejemplo en un liofilizador de tipo CHRIST ALPHA® 1-2 LD Plus, durante 48 horas a 72 horas,

10 - o por atomización.

**[0089]** Los inventores han podido así observar que es posible el tratamiento hidrotérmico de dicho hidrogel precursor funcionalizado y que permite partículas minerales silico/germano-metálicas cuyas propiedades estructurales y cristalinas son superiores a las del hidrogel precursor, pero también, cuyos grupos orgánicos portados por el hidrogel precursor se conservan durante el tratamiento hidrotérmico.

#### B/ - ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

**[0090]** Los resultados del análisis de una composición obtenida siguiendo el protocolo previamente expuesto se notifican a continuación. Estos resultados confirman que la invención permite eficazmente dar lugar a la formación de partículas minerales híbridas orgánicas-inorgánicas que presentan características estructurales (en particular en términos de laminaridad y cristalinidad) muy similares a las de los filosilicatos no funcionalizados y en particular los talcos no funcionalizados.

25 **[0091]** Los filosilicatos están constituidos por un apilamiento irregular de láminas elementales de estructura cristalina, cuyo número varía desde unas pocas unidades hasta unos miles de unidades. Entre los filosilicatos (silicatos laminares), el grupo que comprende en particular talco, mica y montmorillonita se caracteriza por el hecho de que cada lámina elemental está constituida por la asociación de dos capas de tetraedros situadas a ambos lados de una capa de octaedros. Este grupo corresponde a los filosilicatos 2:1, del cual forman parte las esmectitas. En vista de su estructura, los filosilicatos 2:1 también se califican de tipo T.O.T. (tetraedro-octaedro-tetraedro).

**[0092]** La capa octaédrica de filosilicatos 2:1 está formada por dos planos de iones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  (en la proporción molar  $O^{2-}/OH^-$  de 2/1). A cada lado de esta capa mediana se disponen las redes bidimensionales de tetraedros, donde uno de los vértices está ocupado por un oxígeno de la capa octaédrica, mientras que los otros tres son esencialmente oxígenos coplanares. En esmectitas naturales, por ejemplo, una pequeña proporción de los sitios octaédricos y/o tetraédricos de las esmectitas no está ocupada y es responsable de un déficit catiónico en la red cristalina que forma las láminas elementales.

**[0093]** Los análisis se llevaron a cabo, en particular, por difracción de rayos X y por resonancia magnética nuclear (RMN) del sólido.

**[0094]** Los datos recopilados se presentan en las figuras anexas y en los ejemplos que se comentan a continuación.

45 **[0095]** En la difracción de rayos X (DRX), se sabe que un talco natural tal como el talco de la mina de ARNOLD (Estado de Nueva York, EE. UU.) presenta las siguientes líneas de difracción características (según la publicación de Ross M., Smith W.L. y Ashton W.H., 1968, "Triclinic Talc and Associated Amphiboles from Gouverneur mining district, Nueva York, American Mineralogist", volumen 53, páginas 751-769):

- 50 - para el plano (001), una línea situada a una distancia de 9,34 Å;
- para el plano (002), una línea situada a una distancia de 4,68 Å;
- para el plano (020), una línea situada a una distancia de 4,56 Å;
- para el plano (003), una línea situada a una distancia de 3,115 Å;
- para el plano (060), una línea situada a una distancia de 1,52 Å.

55

Las figuras 1, 5 y 6 presentan difractogramas RX en cada uno de los cuales se representa la intensidad relativa de la señal (número de choques por segundo) en función de la distancia inter-reticular en Angstrom.

Las figuras 2 y 7 representan los espectros de RMN de protón de las composiciones obtenidas mediante un procedimiento según la invención, llevados a cabo usando un espectrómetro BRUKER® Avance 400®.

60 Las figuras 3 y 8 representan espectros de RMN de carbono de composiciones obtenidas mediante un procedimiento según la invención, llevados a cabo usando un espectrómetro BRUKER® Avance 400®.

Las figuras 4 y 9 representan espectros de RMN de silicio de composiciones obtenidas mediante un procedimiento según la invención, llevados a cabo usando un espectrómetro BRUKER® Avance 400®.

#### EJEMPLO 1:

5

**[0096]** Se prepara un hidrogel funcionalizado:

Por un lado, se prepara una solución de acetato de magnesio añadiendo 16,97 g de acetato de magnesio tetrahidratado ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en 52,74 ml de ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a 1 mol/l.

10 **[0097]**

Por otra parte, se prepara una solución de alcoxisilano funcionalizado y metasilicato de sodio:

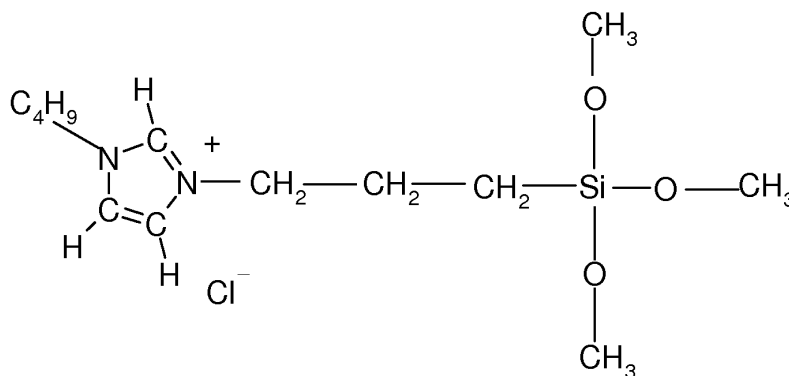
Primero se prepara una solución de metasilicato de sodio mediante la adición de 17,86 g de metasilicato de sodio pentahidratado en 150 ml de agua destilada. La solución se calienta ligeramente hasta 40 °C para mejorar la disolución.

15 **[0098]**

Se prepara una solución de alcoxisilano funcionalizado añadiendo 6,796 g de cloruro de 1-(trimetoxisilil-propil)-3-butilimidazolio en 50 ml de agua destilada.

**[0099]**

El cloruro de 1-(trimetoxisililpropil)-3-butylimidazolio tiene la siguiente fórmula química:



20

**[0100]** Luego se agrega una solución que contiene 3,155 g de yoduro de sodio NaI en 10 ml de agua destilada bajo agitación magnética, para realizar un intercambio entre los iones cloruro  $\text{Cl}^-$  y yoduro  $\text{I}^-$ . La solución de alcoxisilano se mantiene funcionalizada con yoduro de sodio NaI con agitación magnética durante 1 minuto.

25

**[0101]** La solución de alcoxisilano funcionalizada así preparada se añade luego completamente con agitación magnética a la solución de metasilicato de sodio previamente preparada. Finalmente, la solución de acetato de magnesio se agrega con agitación magnética a la solución que contiene el alcoxisilano funcionalizado y el metasilicato de sodio. Un gel silico-metálico se forma al instante. Este gel silico-metálico se agita durante 5 minutos y luego se centrifuga durante 5 minutos a 3.500 rpm. Acto seguido se lava tres veces por adición de 100 ml de agua destilada y centrifugación (5 minutos a 3.500 rpm) para eliminar las sales formadas durante la precipitación.

30

**[0102]** El gel silico-metálico recuperado se seca luego por liofilización a -50 °C bajo 0,064 mbar. Después del secado por liofilización, se recupera un polvo blanco. A continuación, se recuperan 19,03 g de una composición que comprende partículas minerales sintéticas funcionalizadas.

35

**[0103]** El tratamiento hidrotérmico del hidrogel se lleva a cabo a continuación así preparado y obtenido a una temperatura de 243 °C durante 6 horas (tiempo que no tiene en cuenta la duración del aumento de la temperatura). El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo en presencia de una concentración de acetato de sodio de 4 mol/l para acelerar la reacción de transformación de las partículas de hidrogel en partículas talcosas híbridas orgánicas-inorgánicas.

40

**[0104]** Para hacer esto, la suspensión de hidrogel obtenida previamente se coloca directamente en un reactor de titanio cerrado. El reactor de titanio se dispone a continuación en un horno a una temperatura de 243 °C durante 6 horas.

45

**[0105]** Después del enfriado a temperatura ambiente, se abre el reactor y la suspensión obtenida se centrifuga. Después de la centrifugación, se recupera en primer lugar una composición talcosa híbrida orgánica-

inorgánica, y por otra parte, una solución sobrenadante que comprende especialmente acetato de sodio, éste último puede recuperarse y opcionalmente reciclarse.

**[0106]** La composición talcosa híbrida recuperada se somete luego a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugación.

**[0107]** La composición talcosa recuperada después de la centrifugación se seca finalmente en un horno a 60 °C durante 12 h.

10 **[0108]** En las partículas de talco híbrido orgánico-inorgánico de la composición así preparada, el 20 % de los átomos de silicio llevan un grupo propil-3-butimidazolio.

**[0109]** El difractograma de rayos X de la composición de talco híbrida así obtenida se representa en la figura 1. El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción de un filosilicato funcionalizado, y en particular las siguientes líneas de difracción características:

- un plano (001) situado a una distancia de 13,461 Å (I = 100);
- un plano (020) situado a una distancia de 4,542 Å (I = 86);
- un plano (003) situado a una distancia de 3,358 Å (I = 62);
- 20 - un plano (060) situado a una distancia de 1,526 Å (I = 47).

**[0110]** El espectro de RMN de protón (figura 2) de las partículas minerales híbridas permite identificar la presencia de H de los grupos Mg(OH) de las láminas de talco (desplazamientos químicos comprendidos entre 0 y 1 ppm), grupos CH<sub>2</sub>-Si (desplazamientos químicos comprendidos entre 0,5 ppm y 1 ppm), los H del anillo de imidazolio (desplazamientos químicos comprendidos entre 6 ppm y 9 ppm), los H de los grupos Si-OH y/o CH<sub>2</sub>-C (desplazamientos químicos comprendidos entre 1 y 3 ppm) y los H del CH<sub>2</sub> directamente vecino del grupo imidazolio y/o agua (desplazamientos químicos comprendidos entre 3 y 5 ppm).

**[0111]** El espectro de RMN de carbono (figura 3) de las partículas minerales híbridas permite identificar la presencia de un grupo imidazolio (desplazamientos químicos comprendidos entre 115 ppm y 140 ppm) así como la presencia de un grupo butilo y grupos metileno (desplazamientos químicos comprendidos entre 0 ppm y 60 ppm, incluido el metileno del enlace CH<sub>2</sub>-Si entre 9 ppm y 10 ppm).

**[0112]** El espectro de RMN de silicio (figura 4) de las partículas minerales híbridas permite identificar la presencia de grupos Si-O-Si (desplazamientos químicos comprendidos entre -80 ppm y -100 ppm).

#### EJEMPLO 2:

**[0113]** Se prepara un hidrogel funcionalizado según el preparado en el ejemplo 1.

**[0114]** El tratamiento hidrotérmico del hidrogel se lleva a cabo a continuación así preparado y obtenido a una temperatura de 243 °C durante 6 horas (tiempo que no tiene en cuenta la duración del aumento de la temperatura).

**[0115]** Para hacer esto, la suspensión de hidrogel obtenida previamente se coloca directamente en un reactor de titanio cerrado. El reactor de titanio se dispone a continuación en un horno a una temperatura de 243 °C durante 6 horas.

**[0116]** Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se abre el reactor y la suspensión obtenida se centrifuga. Después de la centrifugación, se recupera una composición talcosa híbrida orgánica-inorgánica.

**[0117]** La composición talcosa híbrida recuperada se somete luego a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugación.

**[0118]** La composición talcosa recuperada después de la centrifugación se seca finalmente en un horno a 60 °C durante 12 h.

**[0119]** El difractograma de rayos X de la composición de talco así obtenida se representa en la figura 5. El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción de un filosilicato funcionalizado, y en particular las siguientes líneas de difracción características:

- un plano (001) situado a una distancia de 13,298 Å (I = 96);

- un plano (020) situado a una distancia de 4,558 Å (I = 100);
- un plano (003) situado a una distancia de 3,485 Å (I = 79);
- un plano (060) situado a una distancia de 1,523 Å (I = 49).

5 **[0120]** En las partículas de talco híbrido orgánico-inorgánico de la composición así preparada, el 20 % de los átomos de silicio llevan un grupo propil-3-butilimidazolio.

EJEMPLO 3:

10 **[0121]** Se prepara un hidrogel funcionalizado:

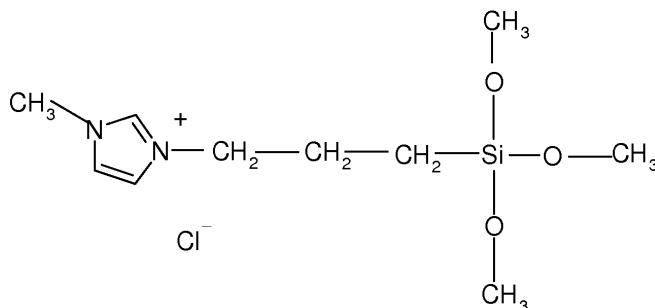
Por una parte, se prepara una solución de acetato de magnesio añadiendo 30,24 g de acetato de magnesio tetrahidratado ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en 94,00 ml de ácido acético  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a 1 mol/l.

**[0122]** Por otra parte, se prepara una solución de alcoxisilano funcionalizado y metasilicato de sodio:

15 Primero se prepara una solución de metasilicato de sodio mediante la adición de 31,83 g de metasilicato de sodio pentahidratado en 200 ml de agua destilada. La solución se calienta ligeramente hasta 40 °C para mejorar la disolución.

**[0123]** Se prepara una solución de alcoxisilano funcionalizado añadiendo 10,534 g de cloruro de 1-(trimetoxi-silil-propil)-3-metil-imidazolio en 50 ml de agua destilada.

20 **[0124]** El cloruro de 1-(trimetoxi-silil-propil)-3-metil-imidazolio tiene por fórmula química desarrollada la siguiente fórmula:



25

**[0125]** Luego se agrega una solución que contiene 5,62 g de yoduro sódico NaI en 10 ml de agua destilada con agitación magnética, con el fin de realizar un intercambio entre los iones cloruro  $\text{Cl}^-$  y yoduro  $\text{I}^-$ . La solución de alcoxisilano se mantiene funcionalizada con yoduro de sodio NaI con agitación magnética durante 1 minuto.

30

**[0126]** La solución de alcoxisilano funcionalizada así preparada se añade luego completamente con agitación magnética a la solución de metasilicato de sodio previamente preparada.

35 **[0127]** Finalmente, la solución de acetato de magnesio se agrega con agitación magnética a la solución que contiene el alcoxisilano funcionalizado y el metasilicato de sodio. Un gel silico-metálico se forma al instante. Este gel silico-metálico se agita durante 5 minutos y luego se centrifuga durante 5 minutos a 3.500 rpm. Luego se lava tres veces por medio de una adición de 100 ml de agua destilada y centrifugación (5 minutos a 3.500 rpm) para eliminar las sales formadas durante la precipitación.

40 **[0128]** El gel silico-metálico recuperado se seca luego por liofilización a -50 °C bajo 0,064 mbar. Después del secado por liofilización, se recupera un polvo blanco. Luego se recuperan 16,60 g de una composición que comprende partículas sintéticas funcionalizadas.

45 **[0129]** El tratamiento hidrotérmico del hidrogel se lleva a cabo a continuación así preparado y obtenido a una temperatura de 243 °C durante 6 horas (tiempo que no tiene en cuenta la duración del aumento de la temperatura). El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo en presencia de una concentración de acetato de sodio de 4 mol/l para acelerar la reacción de transformación de las partículas de hidrogel en partículas talcosas híbridas orgánicas-inorgánicas.

50 **[0130]** Para hacer esto, la suspensión de hidrogel obtenida previamente se coloca directamente en un reactor de titanio cerrado. El reactor de titanio se coloca a continuación en un horno a una temperatura de 243 °C durante 6

horas.

5 **[0131]** Después del enfriado a temperatura ambiente, se abre el reactor y la suspensión obtenida se centrifuga. Después de la centrifugación, se recupera en primer lugar una composición talcosa híbrida orgánica-inorgánica, y por otra parte, una solución sobrenadante que comprende principalmente acetato de sodio, éste último puede recuperarse y opcionalmente reciclarse.

10 **[0132]** La composición talcosa híbrida recuperada se somete luego a dos ciclos sucesivos de lavado con agua desmineralizada y centrifugación.

15 **[0133]** La composición talcosa recuperada después de la centrifugación se seca finalmente en un horno a 60 °C durante 12 h.

20 **[0134]** En las partículas de talco híbrido orgánico-inorgánico de la composición así preparada, el 20 % de los átomos de silicio llevan un grupo propil-3-metilimidazolio.

25 **[0135]** El difractograma de rayos X de la composición de talco así obtenida se representa en la figura 6. El difractograma de rayos X de esta composición talcosa presenta líneas de difracción correspondientes a las líneas de difracción del talco, y en particular las siguientes líneas de difracción características:

- un plano (001) situado a una distancia de 13,118 Å (I = 99);
- un plano (020) situado a una distancia de 4,476 Å (I = 100);
- un plano (003) situado a una distancia de 3,252 Å (I = 65);
- un plano (060) situado a una distancia de 1,516 Å (I = 50).

30 **[0136]** El espectro de RMN de protón (figura 7) de las partículas minerales híbridas permite identificar la presencia de H de los grupos Mg(OH) de las láminas de talco (desplazamientos químicos comprendidos entre 0 y 1 ppm), los grupos CH<sub>2</sub>-Si (desplazamientos químicos comprendidos entre 0,5 ppm y 1 ppm), los H del anillo de imidazolio (desplazamientos químicos comprendidos entre 6 ppm y 9 ppm), los H de los grupos Si-OH y/o CH<sub>2</sub>-C (desplazamientos químicos comprendidos entre 1 y 3 ppm) y los H de CH<sub>2</sub> directamente vecino del grupo imidazolio y/o agua (desplazamientos químicos comprendidos entre 3 y 5 ppm).

35 **[0137]** El espectro de RMN de carbono (figura 8) de las partículas minerales híbridas permite identificar la presencia de un grupo imidazolio (desplazamientos químicos comprendidos entre 115 ppm y 140 ppm) así como la presencia de un grupo metilo y grupos metileno (desplazamientos químicos comprendidos entre 0 ppm y 60 ppm, incluido metileno del enlace CH<sub>2</sub>-Si entre 9 ppm y 10 ppm).

40 **[0138]** El espectro de RMN de silicio (figura 9) de las partículas minerales híbridas permite identificar la presencia de grupos Si-O-Si (desplazamientos químicos comprendidos entre -80 ppm y -100 ppm). Las partículas minerales funcionalizadas de una composición según la invención se pueden usar como líquido iónico soportado (LIS), por ejemplo en el campo de la catálisis.



## REIVINDICACIONES

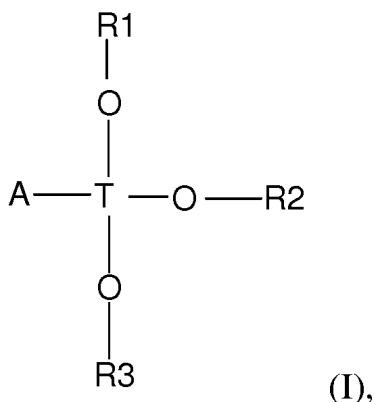
1. Procedimiento de preparación de una composición que comprende partículas minerales silico/germano-metálicas funcionalizadas por al menos un grupo orgánico, comprendiendo dichas partículas al menos un átomo de silicio (Si) y/o al menos un átomo de germanio (Ge) y al menos un átomo de un metal (M) seleccionado entre el grupo formado por metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales de transición, en el que:

- se lleva a cabo el tratamiento hidrotérmico a presión de un hidrogel precursor de dichas partículas minerales silico/germano-metálicas,

**caracterizado porque:**

- se prepara un hidrogel precursor que comprende partículas silico/germano-metálicas que presentan al menos un grupo orgánico mediante la realización de una reacción de co-precipitación en un medio acuoso entre:

- al menos una sal metálica de dicho metal (M),
- al menos una fuente de silicio y/o germanio, y
- al menos un compuesto seleccionado entre oxisilanos y oxigermanos solubles en agua y con la fórmula (I):



en la que:

- T se selecciona entre silicio y germanio,  
 - R1, R2 y R3 son iguales o diferentes, y se seleccionan entre un hidrógeno y grupos alquilo lineales que comprenden 1 a 3 átomos de carbono, y  
 - A es seleccionado entre grupos alifáticos, grupos aromáticos y grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un heteroátomo,

dicha sal metálica, dicha fuente de silicio y/o germanio y dicho compuesto seleccionado entre los oxisilanos y los oxigermanos solubles en agua se ponen en contacto de modo que el porcentaje atómico de oxisilano y/o oxigermano con respecto al número total de silicio y/o germanio se comprende entre 0,1 % y 75 %.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo en presencia de al menos una sal de carboxilato de fórmula R8-COOM' en la que:

- M' designa un metal seleccionado entre el grupo formado por Na y K, y
- R8 se selecciona entre H y grupos alquilo que comprenden menos de 5 átomos de carbono.

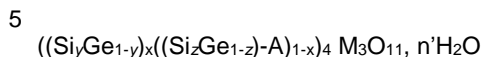
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo durante un periodo comprendido entre 1 segundo y 30 días.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** dicho tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo a una presión comprendida entre 0,5 MPa y 20 MPa.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** dicho tratamiento

hidrotérmico de dicho hidrogel precursor se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 150 °C y 300 °C.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** dicho hidrogel tiene la fórmula:

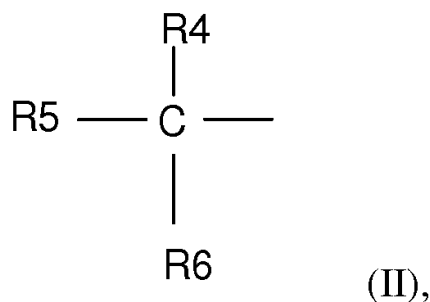


en la que:

- 10 - Si designa silicio,  
 - Ge designa germanio,  
 - x es un número real del intervalo [0,25; 1],  
 - y es un número real del intervalo [0; 1],  
 - z es un número real del intervalo [0; 1],  
 15 - M designa el átomo metálico,  
 - n' es relativo con un número de molécula(s) de agua asociada(s) con dicho hidrogel.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el grupo A tiene la fórmula (II):

20



en la que:

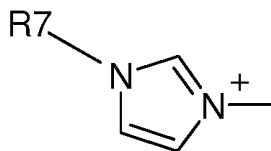
25 R4, R5 y R6 son idénticos o diferentes, y seleccionados entre H y grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un heteroátomo.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el grupo A se selecciona entre un metilo y grupos hidrocarbonados de fórmula Q-[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, en la que:

- 30 - Q es un grupo que comprende al menos un átomo nitrógeno,  
 - n es un número entero comprendido entre 3 a 11.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** Q se selecciona entre H<sub>2</sub>N-, grupos hidrosolubles cíclicos catiónicos que comprenden al menos un heteroátomo y

35

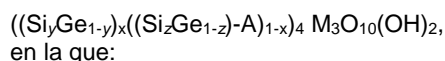


en la que:

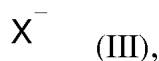
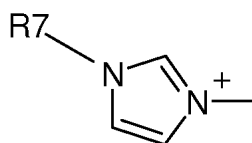
- 40 - R7 se selecciona entre alquilos lineales y ramificados que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono,  
 - X<sup>-</sup> es un anión en el que X se selecciona entre cloro, yodo y bromo.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** se lleva a cabo un intercambio al menos parcial del anión  $X^-$  por al menos una especie aniónica seleccionada entre un anión cloruro, un anión yoduro, un anión bromuro, un anión fluorosulfonato, un anión bis(flurosulfonil)amida, un anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, un anión trifluorometanosulfonato, un anión hexafluorofosfato, un anión tetrafluoroborato, un anión acetato, un anión nitrato  $NO_3^-$  o incluso un anión nitrito  $NO_2^-$ .

11. Composición que se puede obtener mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** comprende partículas minerales silicio/germano-metálicas funcionalizadas de los cuales 10 % a 75 % de los átomos de silicio y/o los átomos de germanio se unen covalentemente a al menos un grupo orgánico, en la que dichas partículas minerales silicio/germano-metálicas funcionalizadas tienen la fórmula:



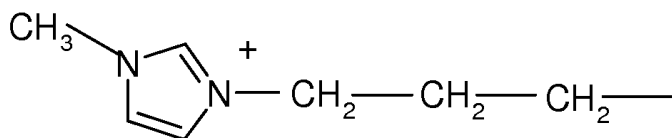
- 15
- Si designa silicio,
  - Ge designa germanio,
  - x es un número real del intervalo [0,25; 1],
  - y es un número real del intervalo [0; 1],
  - 20 - z es un número real del intervalo [0; 1],
  - M designa un átomo metálico,
  - A se selecciona entre grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un heteroátomo, A es un grupo de fórmula  $Q-[CH_2]_n-$  en la que:
  - n es un número entero comprendido entre 3 y 11,
  - 25 - Q es un grupo que comprende al menos un catión imidazolio y de fórmula (III) a continuación:



en la que:

- 30
- R7 se selecciona entre alquilos lineales y ramificados que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono,
  - $X^-$  es un anión seleccionado entre un anión cloruro, un anión yoduro, un anión bromuro, un anión fluorosulfonato, un anión bis(flurosulfonil)amida, un anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, un anión trifluorometanosulfonato, un anión hexafluorofosfato, un anión tetrafluoroborato, un anión acetato, un anión nitrato  $NO_3^-$  o un anión nitrito  $NO_2^-$ .
- 35

12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada porque** el grupo A tiene la fórmula:



- 40
- $X^-$  es un anión seleccionado entre un anión cloruro, un anión yoduro, un anión bromuro, un anión fluorosulfonato, un anión bis(flurosulfonil)amida, un anión bis(trifluorometanosulfonil)amida, un anión trifluorometanosulfonato, un anión hexafluorofosfato, un anión tetrafluoroborato, un anión acetato, un anión nitrato de  $NO_3^-$  o incluso un anión nitrito  $NO_2^-$ .

45

Fig 1

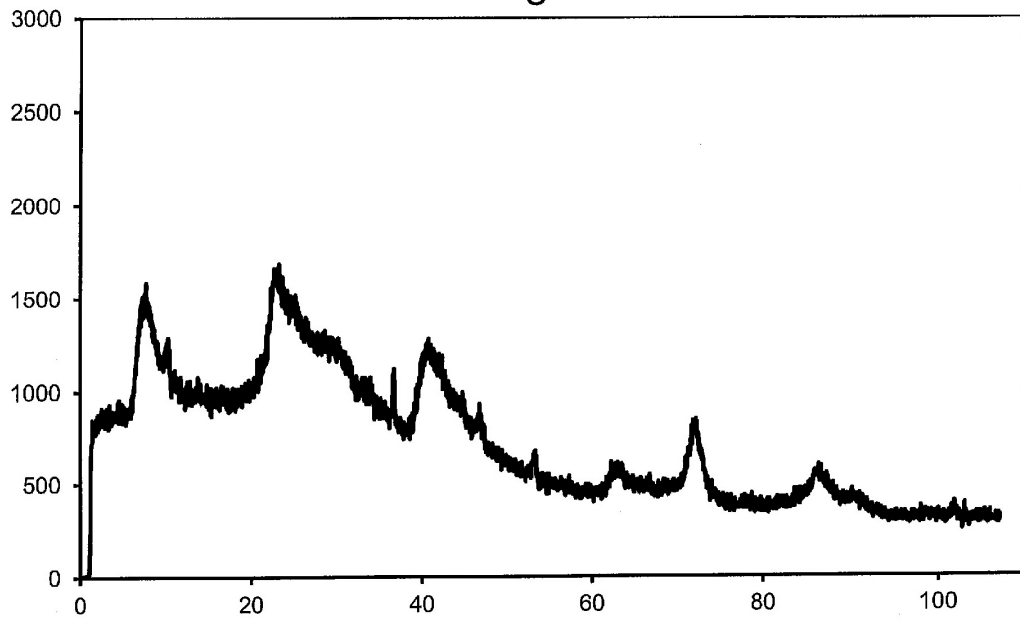


Fig 2

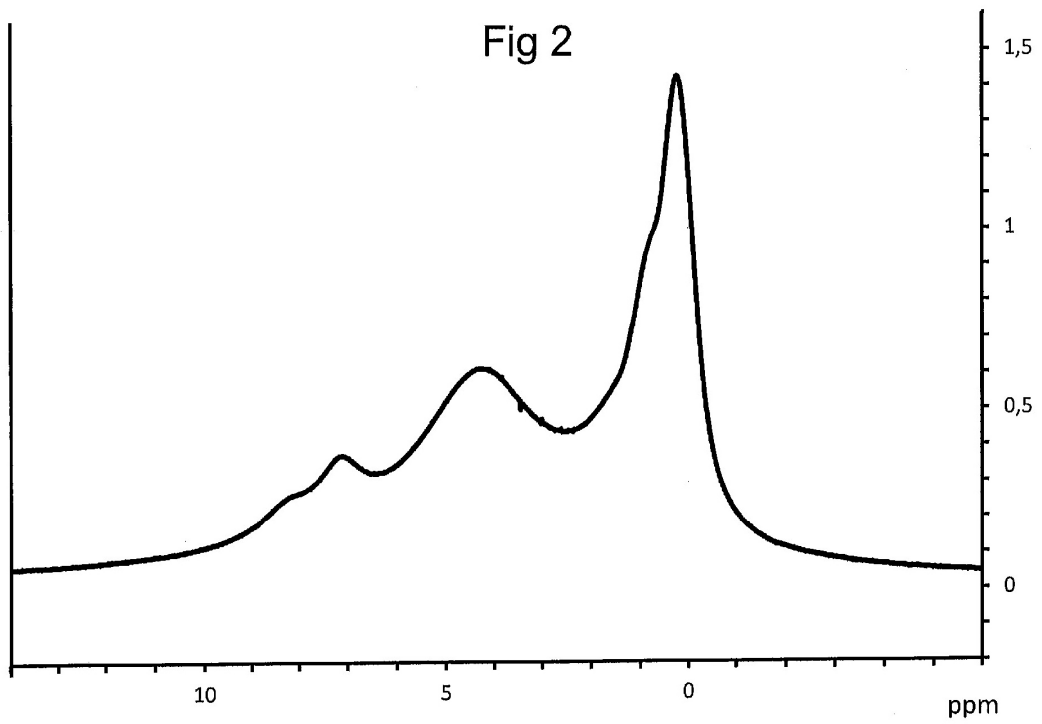


Fig 3

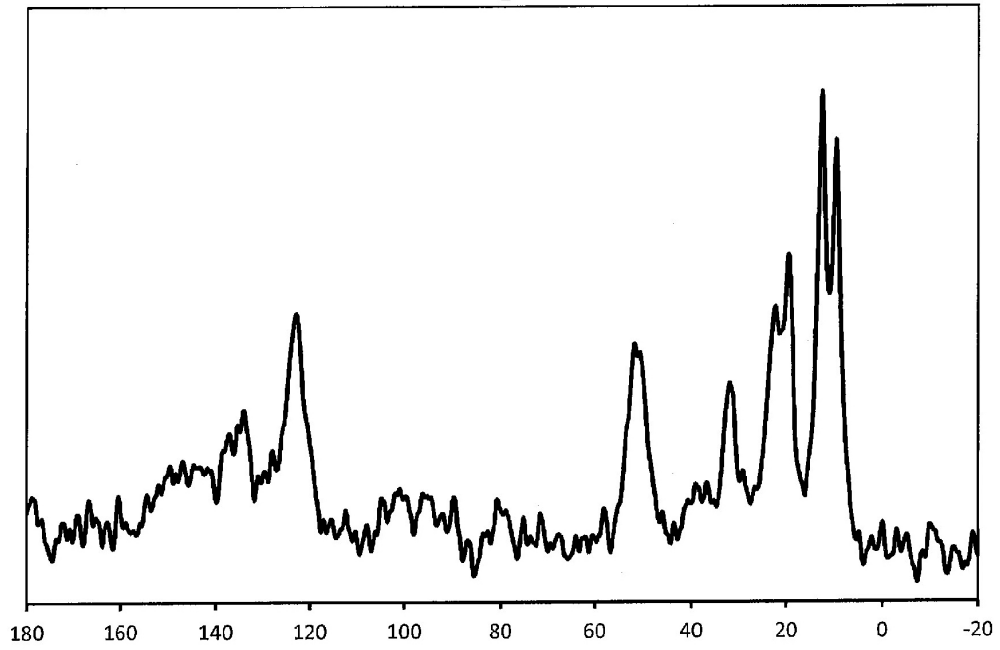


Fig 4

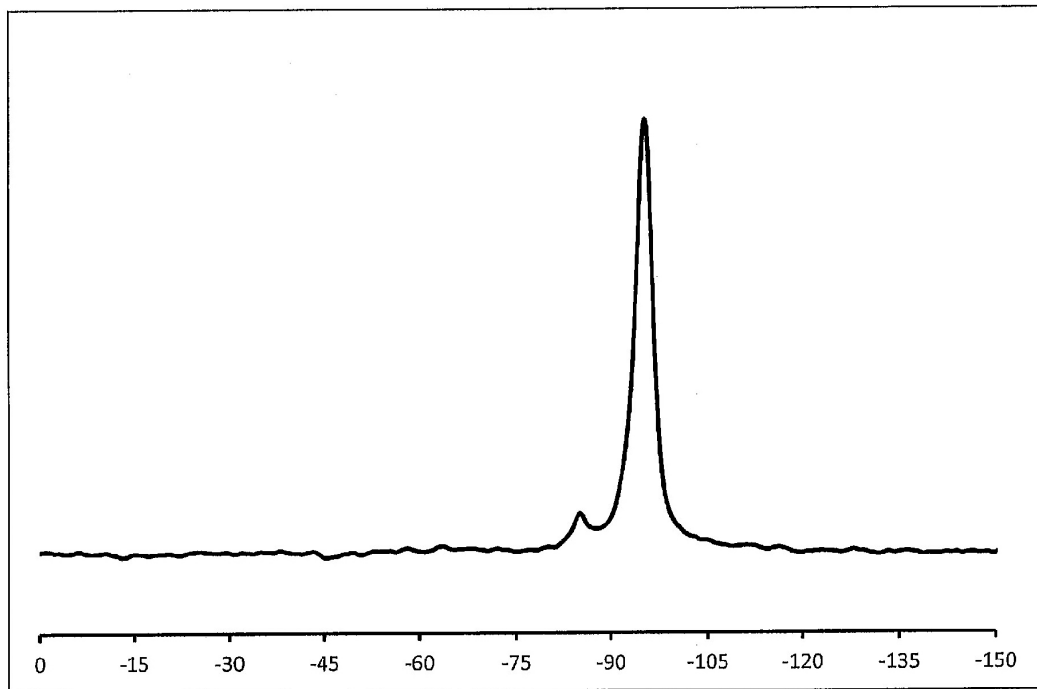


Fig 5

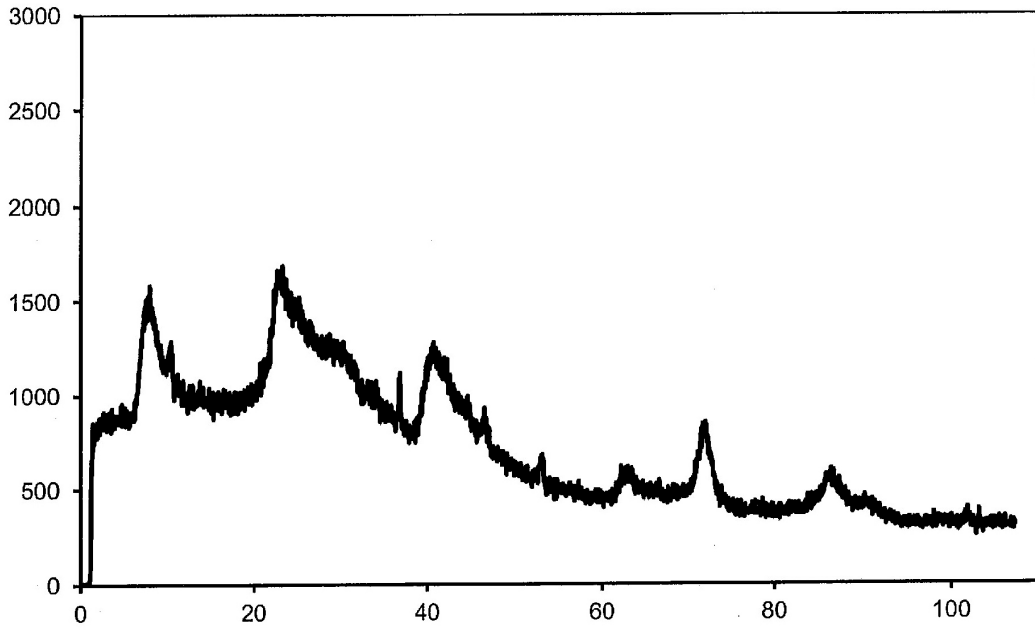


Fig 6

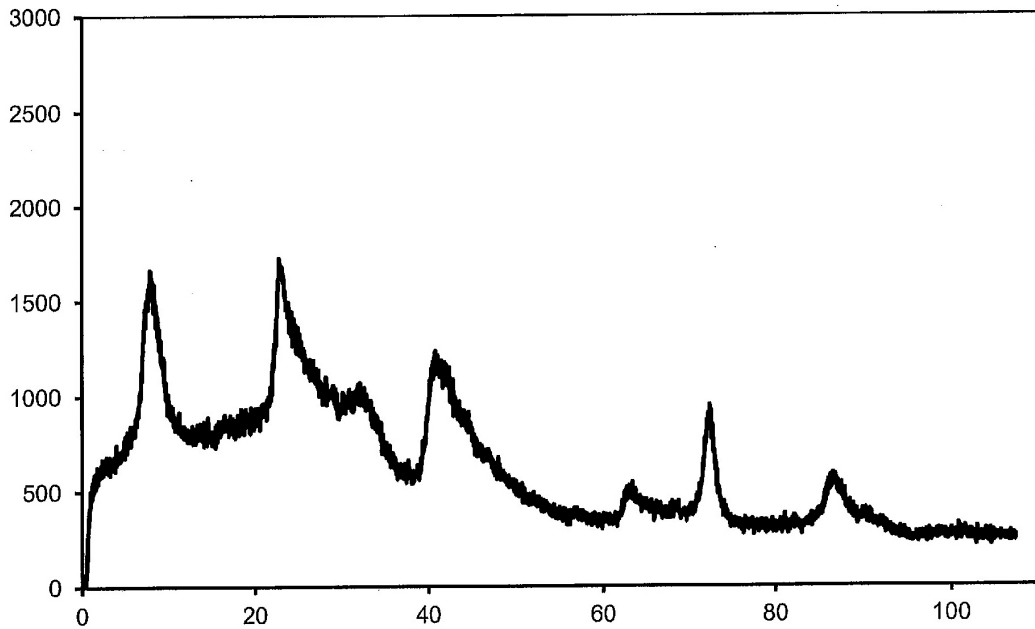


Fig 7

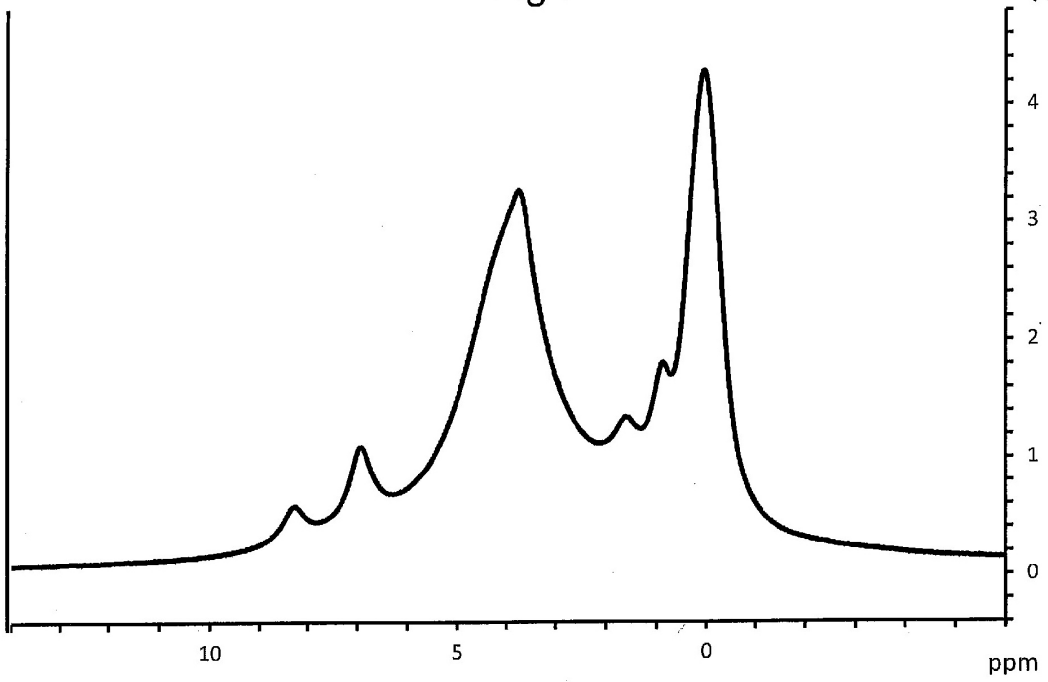


Fig 8

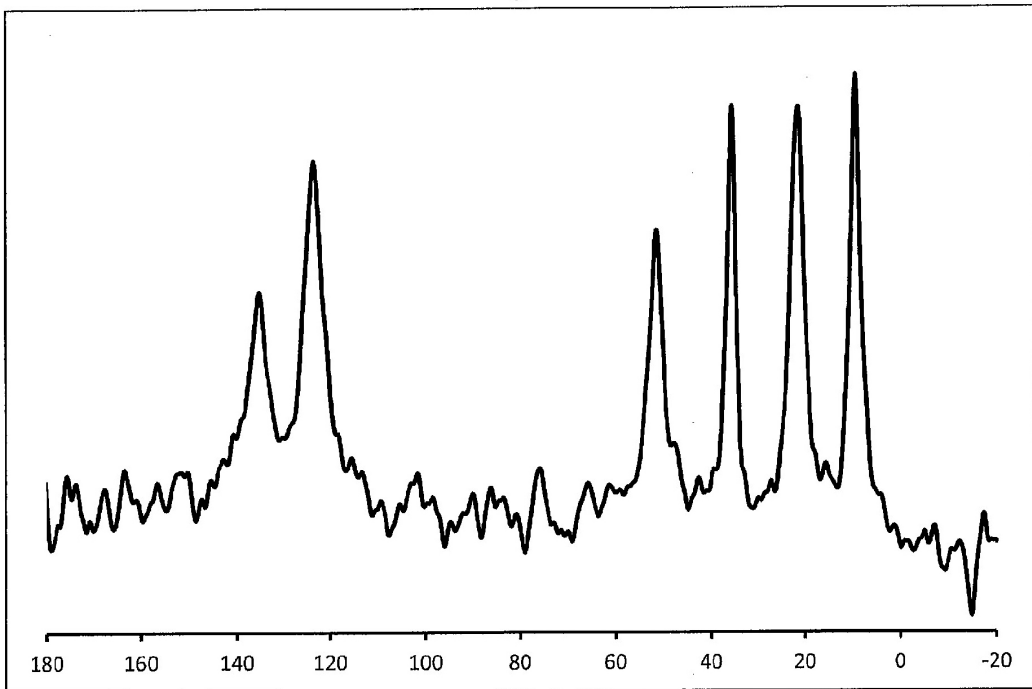


Fig 9

