

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 novembre 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/099298 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 9/40,
B01J 32/00

(74) Mandataires : PEAUCELLE, Chantal etc.; Cabinet Ar-
mengaud Ainé, 3, avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001066

(22) Date de dépôt international : 3 mai 2004 (03.05.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Données relatives à la priorité :
03/05427 2 mai 2003 (02.05.2003) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-
ENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange,
F-75794 Paris Cedex 16 (FR). UNIVERSITE DES SCI-
ENCES ET TECHNOLOGIES (Bordeaux 1) [FR/FR];
351, cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
MONDAIN-MONVAL, Olivier [FR/FR]; 40, boulevard
Wilson, F-33000 Bordeaux (FR). DESFORGES, Alexan-
dre [FR/FR]; 2, rue Léonard de Vinci, F-33700 Merignac
(FR). BACKOV, Rénal, Vasco [FR/FR]; Résidence
Louis Gabriel - Bât.b, Appt 16, 10, rue Bellus-Mareilhac,
F-33200 Bordeaux Cauderan (FR). DELEUZE, Hervé
[FR/FR]; 27, allée Albert Camus, F-33114 Le Barp (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AN ORGANIC/INORGANIC HYBRID MATERIAL AND PRODUCT THUS
OBTAINED

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE ET PRODUIT OB-
TENU

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing an organic/inorganic hybrid material. The inventive method consists of the following steps comprising: preparation of a concentrated invert emulsion of an aqueous phase dispersed in a continuous phase containing at least one polymerisable monomer having a dispersed-phase volumetric concentration of greater than 80 %; polymerisation of the aforementioned monomer in a porous polymeric matrix; and *in situ* metal particle growth. The invention also relates to an organic/inorganic hybrid material based on a porous organic microcellular material comprising supported inorganic particles. The material is particularly suitable for the production of supported catalysts.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau hybride organique-inorganique comprenant: - une étape de préparation d'une émulsion inverse concentrée d'une phase dispersée aqueuse dans une phase continue contenant au moins un monomère polymérisable dont la fraction volumique en phase dispersée est supérieure à 80 %, - une étape de polymérisation dudit monomère en une matrice polymérique poreuse, et - une étape de croissance *in situ* de particule métallique. La présente invention concerne également un matériau hybride organique-inorganique à base d'un matériau microcellulaire poreux organique comportant des particules inorganiques supportées. Ce matériau sera particulièrement adapté à la réalisation de catalyseurs supportés.

WO 2004/099298 A1

"PROCEDE DE FABRICATION D'UN MATERIAU HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE ET PRODUIT OBTENU"

La présente invention concerne de manière générale un procédé de fabrication d'un matériau hybride organique-inorganique et en particulier d'un matériau hybride organique-métallique.

Elle concerne également le produit obtenu par ledit procédé et les applications dudit produit.

D'une manière générale, les composés hybrides organique-inorganique peuvent présenter de nombreux intérêts économiques et industriels en particulier lors de la réalisation de synthèses catalytiques nécessitant des catalyseurs supportés.

Il existe deux types de catalyse : la catalyse homogène (qui s'utilise dans la même phase que les réactifs), et la catalyse hétérogène, également appelée catalyse supportée. Cette dernière intéresse beaucoup les industriels par la facilité de séparation (par simple filtration) de l'espèce catalysée du mélange réactionnel.

Les réactions concernées nécessitant souvent une température élevée, les supports les plus utilisés sont généralement inorganiques. On peut citer entre autres l'alumine, la silice, CaCO_3 , BaSO_4 ou bien encore le palladium supporté sur charbon actif (Pd/C) utilisé sous forme de poudre. Cependant, quelques procédés industriels utilisent du palladium supporté associé à des polymères organiques [Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers, M. Kralik, A. Biffis, *Journal of molecular Catalysis A: Chemical*, 177 (2001), 113-138.]. Le support utilisé est, par exemple, une bille de poly(styrène-co-divinylbenzène) macroporeuse, préparée par polymérisation en suspension, modifiée avec des groupements $-\text{SO}_3\text{H}$. Le complexe métallique est alors fixé par échange d'ions et réduit, généralement par des méthodes chimiques (NaBH_4 , H_2).

Le support catalytique décrit ici possède des tailles de pores beaucoup plus grandes que les supports polymères classiques, cette caractéristique permettant une

meilleure diffusion des réactifs dans le support, un meilleur accès aux sites actifs et de ce fait un rendement catalytique optimisé.

La préparation de matériaux polymères poreux est réalisée à ce jour selon trois techniques principales :

a/ L'expansion des gaz : celui-ci pouvant être insufflé à travers une solution de polymère plastique ou généré par la réaction de polymérisation elle-même. Cette méthode est largement utilisée dans la préparation de mousses expansées, mais conduit également à des procédés à cellules fermées.

b/ La séparation de phase : dans ce cas, il est possible de distinguer :

- La séparation de phase thermique : une solution homogène de polymère en bon solvant est lentement portée (par variation de la température par exemple) dans la zone de séparation de phase (dans laquelle le polymère est en mauvais solvant). Les zones pauvres en polymères et riches en solvant génèrent alors la porosité. Celle-ci est, en général, de grande dimension ($> 100 \mu\text{m}$) est difficile à contrôler.
- La séparation de phase induite chimiquement : au cours de la polymérisation en solution, le polymère devient insoluble dans son solvant (souvent par création d'un réseau réticulé). Ici aussi c'est le solvant qui génère la porosité (on parle de porogène). C'est la méthode la plus utilisée pour la préparation de supports polymères pour la catalyse et la synthèse supportée.
- La polymérisation d'émulsions concentrées : la porosité, dans ce cas, est dans la gamme micrométrique.

Une émulsion est une dispersion de gouttes d'une phase liquide dans une autre phase liquide non miscible. Cette dispersion est stabilisée par un agent tensio-actif.

On parle d'émulsion hautement concentrée lorsque la phase dispersée a une fraction volumique supérieure à environ 80 %. A ce stade, l'empilement compact de sphères est dépassé et les gouttes de phase dispersée sont séparées les unes des autres par de fins films continus de l'autre phase. Si ce fluide liquide contient des monomères polymérisables, il peut être transformé en matériau rigide. Les tensions et les différences de densités entre le film liquide et le film solide conduisent à la

rupture de la continuité du film et à l'apparition de connections entre les gouttes de phase dispersée. Après élimination de celle-ci, on obtient un matériau polymère poreux totalement interconnecté.

La société Unilever, dans les années 80, a été la première à développer ce procédé sous le nom de polyHIPE (Low-density porous cross-linked polymeric materials and their preparation and uses as carriers for included liquids, D. Barby, Z. Haq, EP Application 0 060 138, (1982)).

Dans cette étude, les émulsions concentrées sont de type inverse c'est-à-dire que la phase dispersée est constituée d'une phase aqueuse et la phase continue polymérisable consiste en un mélange hydrophobe de styrène et de divinylbenzène. L'agent tensio-actif, à basse valeur de HLB, est majoritairement soluble dans la phase continue. La polymérisation est de type radicalaire thermique, l'amorceur pouvant être situé dans la phase aqueuse ou dans la phase organique.

Ces matériaux micro-cellulaires poreux ont, jusqu'à présent, été principalement utilisés comme milieu isolant, absorbant de liquides organiques, milieu de confinement de polymères solubles synthétiques, milieu de culture de microorganismes ou encore biomatériaux.

Ces matériaux ont été également fonctionnalisés par liaisons covalentes pour être utilisés comme catalyseurs acides supportés, supports de réactifs ou comme agents d'extraction sélectifs de métaux.

On entend par matériau hybride organique-inorganique au sens de l'invention tout matériau comprenant un support organique et des particules inorganiques qui sont des nanoparticules métalliques, d'oxydes métalliques ou d'oxydes hybrides métalliques.

Les inventeurs ont mis au point, ce qui fait l'objet de la présente invention, un procédé de fabrication d'un matériau hybride organique-inorganique qui présente l'avantage d'être rapide, simple et qui permet d'obtenir des matériaux à haute

porosité et à haute surface spécifique utilisable notamment dans le cadre de la catalyse supportée.

A cet effet, le procédé de fabrication d'un matériau hybride organique- inorganique selon l'invention se caractérise en ce qu'il comprend :

- une étape de préparation d'une émulsion inverse concentrée d'une phase dispersée aqueuse dans une phase continue contenant au moins un monomère polymérisable dont la fraction volumique en phase dispersée est supérieure à 80 %,
- une étape de polymérisation dudit monomère en une matrice polymérique poreuse, et
- une étape de croissance *in situ* de particule métallique.

Plus préférentiellement, ladite phase continue du procédé selon l'invention contient également au moins un agent réticulant et/ou au moins un tensio-actif.

Plus particulièrement, au moins l'une desdites phases continue ou dispersée du procédé selon l'invention contient au moins un amorceur de polymérisation.

Plus particulièrement encore, le procédé selon l'invention comprend également une étape de séchage après l'étape de polymérisation.

De manière préférentielle, la phase continue du procédé selon l'invention contient également un porogène.

On entend par porogène un fluide organique non polymérisable miscible au monomère et dont le point d'ébullition est inférieur à 100°C.

Préférentiellement, l'étape de croissance *in situ* de particules métalliques du procédé selon l'invention comprend :

- l'imprégnation de ladite matrice par une solution d'un sel métallique, et
- la réduction du cation métallique dudit sel en métal.

Plus préférentiellement, ladite solution de sel métallique du procédé selon l'invention est réalisée à l'aide d'un sel métallique soluble en milieu polaire.

Plus préférentiellement encore, ladite solution de sel métallique du procédé selon l'invention est réalisée à l'aide d'un mélange d'eau et d'un solvant du polymère dont le paramètre de Flory est inférieur à 0,5.

Le paramètre de Flory permet de définir la solubilité. Si le paramètre de Flory est inférieur à 0,5 (pour le couple polymère/solvant considéré), on est en présence d'un bon solvant, si le paramètre de Flory est supérieur à 0,5, on est en présence d'un mauvais solvant.

En particulier, ledit sel métallique du procédé selon l'invention est choisi parmi KAuCl_4 , K_2PdCl_4 et K_2PtCl_6 .

Plus particulièrement encore, ladite imprégnation du procédé selon l'invention est réalisée plusieurs fois de manière successive avant de réaliser la réduction.

Préférentiellement, ladite réduction du procédé selon l'invention est réalisée par utilisation d'éthanol à reflux, par une atmosphère réductrice, par irradiation photochimique, par méthodes chimiques ou grâce à la présence de radicaux libres résiduels présents dans la matrice polymère.

Plus préférentiellement, les monomères de l'étape de polymérisation selon l'invention sont choisis parmi les styréniques fonctionnels, les acrylates, les méthacrylates, les alkyles acrylates fonctionnels, les méthacrylates fonctionnels, les dérivés di-acrylate, les dérivés tri-acrylate, les dérivés tetra-acrylate, les dérivés di-méthacrylate, les dérivés tri-méthacrylate, les dérivés tetra-méthacrylate, les acrylamides, les monomères contenant des fonctions époxyde, les monomères contenant des fonctions vinyl-éther, les siloxanes, les norborènes et les monomères de méthatèse, ces monomères pouvant être ou non substitués.

En particulier, les monomères sont choisis parmi le styrène, le divinylbenzène, le chlorométhylstyrène, le bromométhylstyrène, la vinylpyridine.

Particulièrement encore, les monomères sont choisis parmi le butylacrylate, l'hexylacrylate, le 2-éthylhexylacrylate.

Par exemple, le monomère est le glycidyl méthacrylate.

Selon un autre exemple, le monomère est l'hexanediol méthacrylate.

Selon un autre exemple encore, le monomère est le méthylène-bis-acrylamide.

Préférentiellement, le procédé selon l'invention comprend une étape de fonctionnalisation des molécules présentes à la surface de la matrice organique entre ladite étape de polymérisation et ladite étape de croissance métallique.

Selon un autre mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, celui-ci utilise des monomères fonctionnalisés dans l'étape de préparation de la matrice organique.

Selon encore un autre mode de mise en œuvre du procédé selon l'invention, celui-ci comprend une étape de fonctionnalisation de la matrice organique après ladite étape de polymérisation.

De préférence, les fonctions organiques alors introduites par l'une ou l'autre des deux méthodes précitées selon l'invention sont choisies parmi les groupe vinyl, thiol, chlorure, bromure, hydroxyéthyl, sulfhydryl, aldéhydes, isocyanate, isothiocyanate, alkyles, thioacétate, époxyde, phényles, benzyl, hydroxy, amide, sulfonate, sulfonamide, iminoacétate, phosphate, polyphosphate, salicylates, éther, silanes, nitrile, acide carboxylique, acide sulfonique, azlactone, acide phosphorique, ester, hydrazine, maléimide, amine primaire, amine secondaire, amine tertiaire, amine quaternaire, cyano, nitrate, acide phosphorique, carboxylate, pyrrolidone et alcool.

La présente invention concerne également le matériau hybride organique-inorganique susceptible d'être obtenu par le procédé décrit ci dessus.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un matériau hybride organique-inorganique à base d'un matériau microcellulaire poreux organique comportant des particules inorganiques supportées.

En particulier, la présente invention concerne un matériau hybride organique-inorganique caractérisé en ce qu'il est préparé à partir d'une émulsion inverse concentrée dont la fraction volumique en phase dispersée est supérieur à 80 %.

Plus particulièrement encore, le matériau hybride selon l'invention se caractérise en ce qu'il est susceptible d'être fonctionnalisé.

Plus particulièrement, ledit matériau organique est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

Plus particulièrement, lesdites particules inorganiques sont des particules métalliques.

La présente invention concerne enfin l'application du matériau selon l'invention à la réalisation de catalyseurs supportés.

Les principaux avantages de ce procédé sont :

- sa facilité de mise en œuvre,
- la grande disponibilité des produits utilisés,
- la faible toxicité des rejets (solutions aqueuses salines).

Les caractéristiques du matériau obtenu sont :

- une structure poreuse totalement interconnectée constituée de cellules sphéroïdes de dimension micrométrique (1 à 100 μm), connectées par des "fenêtres" circulaires de 0,5 à 10 μm ,
- une densité finale de squelette aisément ajustable et pouvant aller jusqu'à 10 mg/cm^3 ,
- une mise en forme aisée par simple moulage de l'émulsion concentrée d'origine,
- une tenue mécanique en général satisfaisante pour la majorité des applications.

Bien entendu, toutes ces caractéristiques peuvent être ajustées en faisant varier :

- la technique d'émulsification qui permet de jouer sur la taille des cellules.
- la nature et la qualité de l'agent tensio-actif utilisé, la nature des monomères et les conditions de polymérisation qui permettent d'influencer la stabilité de l'émulsion et par incidence la tenue mécanique et les propriétés du produit obtenu.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée faite ci-après en référence aux dessins sur lesquels :

- la figure 1 représente la schématisation de la préparation d'un support organique poreux par procédé d'émulsification,
- la figure 2 représente la photo en microscopie électronique à balayage
 - a/ d'une macro-structure poreuse, et
 - b/ de la sous-structure poreuse de la paroi,
- la figure 3 représente la photographie d'un support initialement blanc dans une solution de KAuCl_4 après quelques jours dont la couleur violette est significative de la présence de nanoparticules d'or colloïdales,
- la figure 4 représente la photographie MEB du système hybride organique-métallique (Pd),
- la figure 5 représente le spectre XPS du système hybride organique-métallique (Pd) entre 356 et 326 eV,
- la figure 6 représente le cliché MET :
 - a/ d'un polyHIPE sans porogène à un grossissement * 9000 avant croissance des particules *in situ*,
 - b/ d'un système hybride organique-métallique (Pd) à un grossissement * 40000, et
 - c/ d'un système hybride organique-métallique (Pd) à un grossissement * 100000,
- la figure 7 représente les histogrammes caractéristiques des distributions de tailles des nanoparticules métalliques propres aux différents systèmes hybrides organique-métallique (Pd) obtenus par l'analyse des clichés de microscopie électronique à transmission (distribution des tailles de particules pour la même méthode, la même concentration mais un solvant différent),
- la figure 8 représente les histogrammes des différents systèmes utilisés dans ce travail,

- la figure 9 représente l'évolution du pourcentage de propan-1-ol en fonction du nombre de cycles effectués lors de la réaction de transformation de l'alcool allylique en propan-1-ol qui est catalysée par le Pd,

- les figures 10A et 10B représentent, respectivement, une photo de microscopie électronique à transmission et l'histogramme montrant des nanoparticules de 2nm en moyenne,

- la figure 11 représente un spectre XPS du Pd/PHP-N qui montre le doublet correspondant aux électrons $3d_{5/2}$ et $3d_{7/2}$ du palladium,

- la figure 12 donne le pourcentage de taux de conversion en fonction du temps (h) pour différent catalyseur,

- la figure 13 donne le pourcentage de taux de conversion en fonction du temps (h) pour le même support sous forme de bloc ou de poudre,

- la figure 14 illustre la variation de cinétique de catalyse en fonction du nombre de ré-utilisations du support Pd/PHP-N,

- la figure 15 donne le schéma du réacteur de polymérisation par sédimentation,

- les figures 16A et 16B donnent des photos de microscopie optique et de microscopie électronique à balayage d'une bille de polyHIPE en polyacrylate,

- les figures 17A et 17B à 19A et 19B illustrent, respectivement, les matériaux de base DVB, RF3 DVB et RF2 DVB,

- les figures 20A et 20B donnent la photo de MEB d'un polyHIPE carbonisé par la 2^{ème} méthode de carbonisation,

- les figures 21A et 21B donnent les photos MET du catalyseur de l'invention avant et après carbonisation par la méthode RF, et

- les figures 22A et 22B donnent les photos MET du catalyseur de l'invention avant et après carbonisation par la méthode sels.

La matrice organique est préparée à partir d'une émulsion inverse concentrée qui est ensuite polymérisée. La préparation des émulsions nécessite :

- Dans la phase continue :
 - . Un ou des monomères.
 - . Un agent réticulant pour obtenir un support insoluble.
 - . Un tensio-actif.
- Dans la phase dispersée :
 - . Un solvant (généralement l'eau).
 - . Un amorceur de polymérisation (qui peut

également être ajouté dans une phase continue).

Pour obtenir une émulsion concentrée, le volume de phase dispersée doit théoriquement représenter plus de 74 % du volume total dans le cas d'une émulsion parfaitement calibrée (expérimentalement, on observe une structure interconnectée à partir de 60 % pour les émulsions polydispersées étudiées dans ce travail). La quantité de tensio-actif peut aller de 5 à 50 % massique de la phase continue tandis que la quantité d'amorceur se situe entre 1‰ et 1 %. L'agent réticulant est un monomère qui contient au moins deux fonctions polymérisables de façon à former un réseau tridimensionnel. La stabilité de l'émulsion peut également être favorisée par l'ajout de sel dans la phase aqueuse.

L'émulsification est réalisée par une technique classique. La phase continue est versée dans le réacteur et on ajoute la phase dispersée au goutte-à-goutte tout en cisailant doucement. L'émulsion obtenue a la consistance d'une pâte. On remplit ensuite cette pâte dans un moule, généralement en téflon ou en polyéthylène, et on chauffe entre 50 et 80°C dans un bain thermostaté. La polymérisation est de type radicalaire thermique. Le matériau obtenu est lavé au soxhlet dans différents solvants de façon à retirer toutes les impuretés (monomères n'ayant pas réagi, tensio-actif...) puis séché, soit dans un dessiccateur chauffant, soit dans une étuve sous vide ou encore simplement à l'air. L'ensemble de ce protocole est schématisé sur la figure 1.

Sur la figure 2, on peut voir une structure cellulaire associée à des tailles de cellules comprises entre 1 et 100 μm . ces dimensions dépendent de nombreux paramètres, comme par exemple : la vitesse de cisaillement lors de l'émulsification, la vitesse de l'ajout de la phase aqueuse, la nature du sel et de l'amorceur, etc.

La densité de cette matrice est faible (en général inférieure à 0,2 g/cm^3) et sa surface spécifique se situe entre 5 et 50 m^2/g . Cette dernière caractéristique, très importante par exemple en catalyse, peut être augmentée par l'ajout d'un porogène dans la phase continue. Il s'agit d'un fluide organique non-polymérisable qui va s'évaporer pendant la polymérisation pour laisser une porosité secondaire dans les parois des cellules (de taille caractéristique généralement comprise entre 20 et 50 nm). Cette

porosité secondaire est mise en évidence sur la photo de microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 2b. la surface spécifique est alors augmentée de manière non négligeable (jusqu'à 550m²/g).

Le système utilisé est un mélange de styrène et de divinylbenzène. La résistance mécanique du support obtenu est relativement faible et la limite d'utilisation en température, déterminée par analyse thermo-gravimétrique, se situe aux environs de 200°C.

Exemple 1 (sans porogène)

La phase continue est constituée de 4 g de styrène de divinylbenzène et de 1 g de SPAN80 (monooléate de sorbitan). La phase dispersée est constituée de 30 g d'eau distillée et de 0,08 g de persulfate de potassium. On verse la phase continue dans le réacteur, puis on ajoute lentement la phase aqueuse sous une agitation mécanique réalisée par une tige demi-lune reliée à un moteur tournant à 300 tours/ minute. Cet ajout terminé, l'agitation est maintenue pendant 10 minutes dans le but d'homogénéiser l'émulsion. On verse alors l'émulsion dans un flacon en polyéthylène et l'on place le tout dans un bain thermostaté à 60°C pendant 8 heures. Le monolithe ainsi formé est ensuite lavé au soxhlet (eau-éthanol) pendant 2 jours. Le séchage se fait dans une étuve sous vide pendant 24 heures.

Exemple 2 (avec porogène)

La phase continue est constituée de 4,5 g de styrène, 1,2 g de divinylbenzène, 4 g de chlorobenzène et 2 g de SPAN80 (monooléate de sorbitan). la phase dispersée est constituée de 60 g d'eau distillée et de 0,16 g de persulfate de potassium.

La préparation est la même que ci-dessus.

La croissance de nanoparticules se fait en deux étapes : une première étape d'imprégnation de la matrice par une solution d'un sel métallique et une deuxième étape de réduction du cation métallique en métal.

Le support étant hydrophobe et le sel métallique soluble en milieu à fort caractère polaire, il est difficile de bien imprégner la matrice organique. Si l'on utilise

directement de telles solutions aqueuses, le matériau obtenu n'est pas très homogène. Une solution est d'utiliser un mélange d'eau associée à un bon solvant du polymère. Le solvant que nous avons utilisé est un mélange (1:1) d'eau et de THF (tétrahydrofurane). L'autre solution est d'effectuer des cycles d'imprégnation successifs en tirant sous vide plusieurs fois de façon à expulser l'air piégé dans la matrice pour faciliter la pénétration de solution par capillarité. Les sels que nous avons utilisés sont le KAuCl_4 , le K_2PtCl_6 (Aldrich). On utilise des supports organiques à grande surface spécifique en vue des tests de catalyse supportée.

Il existe une grande quantité de méthodes pour réduire un cation métallique en métal de degré d'oxydation zéro, comme l'éthanol à reflux, une atmosphère réductrice (H_2), l'irradiation photochimique (UV), ainsi que de nombreuses méthodes chimiques (NaBH_4 , hydrazine, formaldéhyde, ...). Il est possible d'appliquer toutes ces méthodes aux supports décrits ici. On peut également tirer profit de la présence de radicaux résiduels présents à l'intérieur de la matrice pour effectuer la réduction *in situ*. La présence de radicaux libres a été mise en évidence par résonance paramagnétique électronique avec la présence d'un signal caractéristique ayant une largeur de raie à mi-hauteur d'une dizaine de Gauss. Ces radicaux sont capables, si le potentiel d'oxydation du métal n'est pas trop élevé (cas du système $\text{Au}^{\text{III}}/\text{Au}^0$), de réduire le cation métallique en métal. Il suffit donc de laisser notre support dans une solution du sel métallique (avec un mélange eau-THF pour favoriser la diffusion à l'intérieur de la matrice) pendant quelques jours. C'est de cette façon que l'on obtient les catalyseurs les plus homogènes. Un exemple en est donné sur la figure 3 où un échantillon (coupé en blocs d'environ 5 mm de côté, soit environ 50 mg) identique à la figure 2 est trempé dans un mélange eau-THF à 10^{-2}M en K_2PdCl_4 ou KAuCl_4 . La durée typique d'une telle expérience est de 15 jours. On peut suivre la réduction car le système hybrides organique-inorganique passe d'une couleur blanche à une couleur violette (pour la réduction de l'or III) ou noire (pour la réduction du Pd II). Le support est ensuite lavé à l'éthanol pendant deux jours puis séché à l'étuve sous vide.

Après cette étape de synthèse il est important de montrer que la structure poreuse n'a pas été affectée par le processus de croissance.

Il est important de noter que, contrairement au matériau polymère de départ tel que celui observé sur la figure 2a, l'échantillon Pd/PolyHIPE (Pd/PHP) observé sur la figure 4 n'a pas été préalablement métallisé par dépôt d'un film métallique (phase dite de "sputtering" indispensable à une observation en MEB). Ceci démontre le comportement de conducteur électronique associé à la surface du matériau hybride obtenu et suggère ainsi le caractère métallique des objets générées *in situ*. Ce degré d'oxydation nul est confirmé par la spectroscopie de rayons X (XPS).

Sur le spectre XPS de la figure 5, on observe le doublet correspondant au palladium zero-valent à 335,5 eV et 340 eV (électron $4F_{5/2}$ et $4F_{7/2}$ respectivement). Chacun de ces pics est ici dédoublé et l'on peut voir la présence de deux pics d'intensité moins grande situés respectivement à 342,6 et 337,4 eV associés à une légère oxydation de la surface de l'échantillon. Cette oxydation disparaît lorsque l'on creuse (avec un faisceau d'électron) la surface de l'échantillon sur une dizaine de nanomètres.

Pour obtenir les photos de la figure 6, le matériau poreux est plongé dans une résine qui pénètre à l'intérieur des pores du matériau. Une fois solidifié, ce bloc est découpé en fines tranches d'environ 80-100 nm grâce à une technique de microtomie avec un couteau de diamant. La tranche est alors posée sur une grille de microscopie électronique et observée par transmission électronique. Les tâches blanches représentent les pores, avec le polymère au milieu, tandis que les tâches les plus sombres (forte densité électronique), d'une taille variable mais comprise entre 1 et 10 nm, sont les particules de palladium formées à la surface de la matrice polymère. Par analyse des clichés MET, on peut déduire la distribution de taille des nanoparticules. La taille moyenne varie assez peu en fonction de la concentration en sel et les paramètres pertinents sont plutôt la méthode de réduction choisie et le solvant utilisé (figure 7).

Les photos de MET permettent également de remarquer qu'il s'agit bien d'une réaction ayant lieu à l'interface polymère-solution puisqu'il n'y a pas ou peu de particules à l'intérieur du polymère (parties grises).

Enfin, on peut déterminer, par analyse élémentaire, les stoechiométries des phases supports hybrides organique-inorganique. Les pourcentages massiques de palladium

de quelques systèmes sont présentés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres qui ont été variés sont la concentration en sel, la composition de la phase polaire et la méthode de réduction des cations Pd^{2+} utilisée (résultats obtenus avec un polyHIPE préparé selon l'exemple 2) :

Méthode de réduction	Solvant	Concentration en sel (mol/L)	% de palladium (g/100 g de support)
NaBH_4	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 1 : 1	10^{-3}	0,7
NaBH_4	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 1 : 1	10^{-2}	3,8
Radicaux	H_2O	10^{-3}	0,8
Radicaux	H_2O	10^{-2}	4,8
NaBH_4	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 1 : 2	10^{-3}	0,3
NaBH_4	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 1 : 2	10^{-2}	1,7
UV	H_2O	10^{-2}	6,5

Il est important de remarquer que, quel que soit le système utilise, la fraction massique de Pd formé *in situ* augmente avec la concentration en sel utilisée.

Afin de tester les capacités du système décrit par la présente invention, on étudie la réaction d'hydrogénation de l'alcool allylique en propan-1-ol, qui peut être catalysée par le Pd. Comme le montre la figure 8, le matériau mis au point ici, utilisé sous forme d'une poudre obtenue en broyant le monolithe de départ, présente une activité supérieure à celle du système Pd/C.

En revanche, on constate que le système Pd/PHP utilisé sous la forme d'un monolithe conduit à une cinétique de réaction légèrement inférieure aux deux autres cas, ce qui est probablement dû au temps caractéristique de diffusion des réactifs au sein du matériau. Ce temps caractéristique est plus long dans le cas du monolithe. Néanmoins, lorsqu'il est utilisé sous la forme d'un monolithe, le système présente l'avantage significatif de pouvoir être très aisément recyclé pour son utilisation successive dans la catalyse de la réaction. C'est ce qui est mis en évidence à la figure 9, où l'on a porté l'évolution du pourcentage de conversion de l'alcool allylique en propan-1-ol après 20 minutes de réaction en fonction du nombre de cycle effectué par le matériau.

On constate que les rendements réactionnels après quatre cycles ne diminuent pas et au contraire nous observons une augmentation de l'activité catalytique, entre le

premier et le deuxième cycle. Cet effet peut être attribué à la réduction de complexes $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ qui étaient piégés à l'intérieur de la matrice et qui sont réduits par le dihydrogène utilisé pendant la réaction. D'autre part, le support choisi pour ces tests étant mécaniquement fragile, le matériau s'effrite au fur et à mesure des cycles catalytiques. Ceci induit très certainement une accélération de la diffusion des solutés au cœur du matériau fractionné en ayant pour conséquence une exaltation de l'accès aux sites actifs induisant une augmentation de l'activité catalytique, qui devient alors analogue à celle du système Pd/PHP (poudre).

Il est important de noter qu'une telle réutilisation du matériau pour plusieurs cycles catalytiques est impossible dans le cas du Pd sur charbon. En effet, dans ce cas on observe un effet d'aggrégation post-catalyse des supports. Ainsi le système présente une amélioration très significative du processus de catalyse grâce à la diminution du coup de production due à sa possible réutilisation.

Les matrices en poly(styrène-co-divinylbenzène), matériau assez cassant, sont les plus étudiées, mais il est possible d'utiliser d'autres monomères comme par exemple des acrylates pour obtenir des matériaux souples.

Un autre avantage d'utiliser une matrice organique est qu'il est possible de la fonctionnaliser. La chimie supportée s'est beaucoup développée depuis quelques décennies et un vaste choix de modifications chimiques est disponible pour, par exemple, contrôler la croissance de nanoparticules métalliques à la surface du matériau, ou pour préparer des catalyseurs bi-fonctionnels.

Deux voies de fonctionnalisation sont offertes :

- la première, la moins utilisée, est la copolymérisation dans l'émulsion d'un monomère fonctionnel. Elle présente l'avantage de pouvoir précisément régler la quantité de fonctions, surtout dans le cas de très petites ou au contraire de très grandes quantités. Par contre, les monomères fonctionnels reviennent souvent chers (à acheter ou à préparer), et ils peuvent conduire à une déstabilisation de l'émulsion s'ils sont trop hydrophiles.

- la seconde, la fonctionnalisation après polymérisation du support est bien plus employée, car elle offre un vaste choix de fonctionnalisation avec des taux de

chargement corrects. De plus, les réactions sont souvent très simples. Pour la croissance de nanoparticules métalliques, on peut citer quelques fonctions connues pour les stabiliser comme les groupements thiols (-SH) ou amine (-NH₂).

Il existe également une autre méthode pour préparer et stabiliser des nanoparticules aux interfaces organiques : Par échange d'ions. On greffe des groupements anioniques (-SO₃H, -COOH, -OH, -H₃PO₄) sur le support et le contre-ion est échangé avec le cation métallique, ce dernier étant ensuite réduit en métal.

On utilise une polymérisation du type radicalaire thermique mais on peut également utiliser d'autres types de polymérisation :

- radicalaire par photochimie,
- par métathèse (ouverture de cycle ou ROMP pour "ring opening metathesis polymerization") qui permet de polymériser des monomères polycycliques insaturés comme le norborène,
- des polymérisations en milieu non-aqueux (deux phases organiques non miscibles) avec des polymérisations ioniques, et
- des polycondensations.

On peut également polymériser des monomères solubles dans l'eau en utilisant une émulsion concentrée directe. Le tableau donne une liste non exhaustive des monomères qu'il est possible de copolymériser et des fonctions que l'on peut greffer.

LISTE I	LISTE II
Monomères	Fonctions
Styrène	Vinyl
Divinylbenzène	Thiol
Chlorométhylstyrène	Chlorure
Bromométhylstyrène	Bromure
Vinylpyridine	Hydroxyéthyl
Autres monomères styréniques fonctionnels	Sulhydrys
Monomères acrylates ou méthacrylates	Aldéhydes
Butyl acrylate	Isocyanates
Hexyl acrylate	Isothiocyanates
2-ethylhexylacrylate	Groupes alkyles
Autres acrylates ou méthacrylates avec des chaînes alkyles	Thioacétates
	Epoxyde
	Groupe phényles et benzyles
	Hydroxy

Glycidyl méthacrylate	PolyHIPE	Amide
Autres alkyles acrylates et alkyles méthacrylates fonctionnels		Sulfonates
Ethylene glycol diméthacrylate		Sulfonamides
Héxanediol diacrylate		Iminoacétates
Autres dérivés di, tri ou tetra acrylate ou méthacrylate		Phosphates
Acrylamide et acrylamides substitués (émulsion directe)		Polyphosphates
Monomères contenant des fonctions époxyde ou vinyl éther (émulsion non-aqueuse)		Salicylates
Méthylène-bis-acrylamide (émulsion directe)		Ether
Siloxane (polycondensation)		Groupes silanes
Norbornène (méthathèse)		Nitrile
Autres monomères de méthathèse		Acide carboxylique
		Acide sulfonique
		Azlacones
		Acide phosphorique
		Esther
		Hydrazine
		maléimides
		Amine primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire
		Cyano
		Nitrate
		Acide phosphorique carboxylates
		Pyrrolidone

Les métaux nobles sont utilisés dans nombre de réactions catalytiques et les principaux domaines d'exploitation sont la pétrochimie, la chimie, la dépollution et la conversion des produits de l'agriculture, dont une liste non-exhaustive est composée dans le tableau suivant.

Réactions catalysées par des métaux nobles
Carbonylation des alcènes
Carbonylation des Arènes-Halogène
Carbonylation des diènes
Hydrogénation sélective de diverses fonctions
Cyanation des Arènes-Halogène
Débenzylation
Dimérisation des diènes
Réaction de Heck
Oxydation des alcènes et des diènes
Réaction de couplage de Suzuki
Hydrosilylation
Hydrogénation du glucose, des acides gras
Oxydation glucose, glycérol

Réduction NO
Oxydation Méthane
Dénitrification de l'eau
Hydrocarboxylation des oléfines

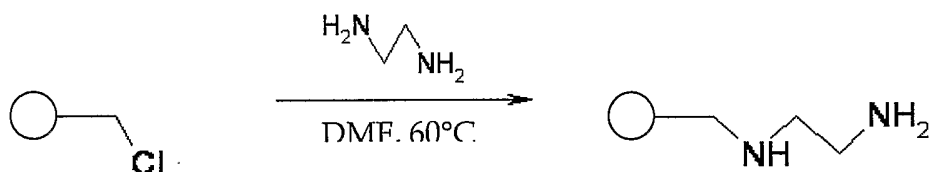
Exemples de fonctionnalisation :

Matrice :

On remplace une partie du styrène par du chlorométhylstyrène dans l'émulsion. Les groupements chlore pendants peuvent ensuite être modifiés par substitution nucléophile.

La phase continue est constituée de 3,4 g de Chlorométhylstyrène, 1,2 g d'hexanedioldiacrylate, 4 g de chlorobenzène et 2 g de SPAN 80 (monooléate de sorbitan). La phase dispersée est constituée de 60 g d'eau distillée et de 0,16 g de persulfate de potassium. On obtient un support avec 4 mmol/g de Cl.

Fonctionnalisation



Dans un ballon de 100ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on mélange 0,72g (12 mmol, 3 équivalents) d'éthylènediamine dans 100ml de DMF. On rajoute ensuite 1g de PHP-Cl (4mmol) et on chauffe à 60°C pendant 72h. La solution prend une teinte jaune/orange. Les supports sont récupérés par filtration et on lave successivement avec du Toluène, THF, H₂O, EtOH, H₂O, EtOH puis Ether de pétrole puis on sèche sous air pour donner la matrice PHP-N.

Palladiation :

Une solution de Pd(OAc)₂ est préparé par dissolution de 23,8mg de Pd(OAc)₂ dans 8,8ml de THF. La solution prend une teinte orangée. On laisse imprégner la matrice PHP-N pendant 3-4 jours. La matrice est colorée en orange tandis que la solution se décolore. On réduit ensuite le palladium à l'état métallique par l'ajout d'une solution de NaBH₄ dans un mélange eau-THF (130 mg de NaBH₄ dans 10ml d'un mélange eau-THF 1 :1 en volume). On obtient une résine violette.

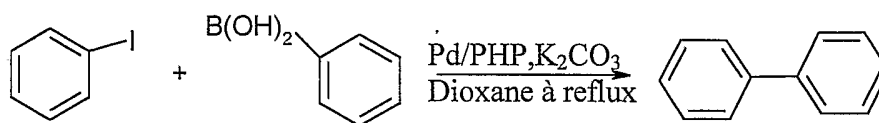
Taux de chargement : 5,2% Pd (0.49 mmol/g) ; 4,2% N (1.5 mmol/g de groupement éthylènediamine).

La figure 10A représente une photo de microscopie électronique à transmission et la figure 10B l'histogramme montrant des nanoparticules de 2nm en moyenne.

On obtient grâce à la fonctionnalisation des particules de très petites tailles (~ 2nm voir fig. 10A) de palladium au degré d'oxydation 0 comme le montre le spectre XPS. On peut voir sur le spectre de la figure 11 une position du pic $3d_{5/2}$ à environ 336 eV. La position du palladium 'bulk' est de 335 eV, mais cette position est légèrement décalé du fait de la taille des particules. De plus la première forme oxydée du palladium est plus haute, autour de 336,8eV.

Exemple de catalyse : la réaction de couplage de type Suzuki

Cette réaction se déroule dans des conditions nettement plus sévères que l'hydrogénation de l'alcool allylique, en terme de température (environ 100°C), de conditions acido-basiques ou d'atmosphère (réaction à l'air donc en milieu oxydant). Dans ces conditions, le support non fonctionnalisé n'est pas utilisable à cause de la stabilisation faible des particules. La fonctionnalisation apporte une meilleure stabilisation et permet d'obtenir des catalyseurs actifs pour cette réaction. Le rendement est fortement dépendent du type de stabilisant utilisé. La réaction que nous avons testé est représentée ci-dessous :



- on utilise comme base le carbonate de potassium, en travaillant dans le dioxane au reflux, sans agitation extérieure, et en utilisant le catalyseur selon l'invention à 1% par rapport au réactif limitant (halogénure), et sous forme de bloc.

En ce qui concerne les supports synthétisés, une fonction se détache assez largement au niveau de l'efficacité, il s'agit de l'éthylènediamine (voir fig. 12 qui

donne le rendement de la réaction de couplage Suzuki en fonction du temps pour différents catalyseurs) .

Des catalyseurs commerciaux, solubles et sur support, ont également été testés. L'acétate de palladium, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, qui donne des rendements moyens, le Palladium sur charbon, Pd/C, qui est actif pour cette réaction, et le tétra-kis-palladiumtriphénylphosphine, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, qui montre la meilleure efficacité parmi les catalyseurs présentés sur le graphe. On retrouve sur le graphique ces résultats, avec notre support qui se situe au niveau du Palladium sur Charbon. Le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ est, lui, beaucoup plus actif avec un réactif limitant totalement consommé en 24h.

Il faut cependant souligner que ces catalyseurs commerciaux sont, soit soluble ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), soit sous forme de poudre fine (Pd/C). Les réactifs peuvent donc facilement diffuser jusqu'au site de catalyse. Dans le cas des supports polyHIPEs, on utilise des blocs, et on peut donc s'attendre à une cinétique relativement lente. Effectivement, lorsqu'on broie le polyHIPE (grossièrement à l'aide d'un mortier), on voit une augmentation nette du taux de conversion (voir fig. 13 qui donne le rendement de la réaction de couplage Suzuki en fonction du temps pour le même support sous forme de bloc ou de poudre). Le catalyseur de l'invention est donc plus actif que le Pd/C.

Le support utilisé dans l'invention est également recyclable (voir fig. 14 qui donne la variation de la cinétique de catalyse en fonction du nombre de réutilisation du support Pd/PHP-N). On voit une baisse d'activité, mais également une ré-augmentation en passant du 3^{ème} au 4^{ème} cycle. Ce phénomène semble être dû à l'adsorption d'un des réactifs sur les nanoparticules, ce qui rend le site inactif.

Billes

On peut également utiliser des billes de taille millimétriques plutôt que des blocs. Pour cela, la méthode la plus commune, la polymérisation en suspension, n'est pas adaptée de part la violente agitation, car ayant tendance à détruire la structure et la forme des billes. Ruckenstein *et al.* ont proposé la polymérisation par sédimentation, un procédé moins destructif et qui semble mieux convenir au polyHIPE. L'avantage

de cette technique, une fois correctement formulée, est d'éviter le contact entre les gouttes, et donc de supprimer la coalescence des gouttes. La polymérisation de HIPEs directes à base d'acrylamide (monomère hydrophiles) dans une colonne remplie d'une huile minérale résulte en la formation de billes de polyacrylamide avec une distribution de taille très fine ($< 10\%$). Nous avons donc adapté cette méthode pour la polymérisation de monomères hydrophobes. L'avantage est également certain au niveau sécurité, car la colonne est remplie d'eau. Une des principales différences est la différence de densité entre le milieu aqueux et l'émulsion. En effet, pour que la polymérisation soit efficace, il faut ajuster la densité pour que la goutte descende lentement, or, si une huile minérale est plus légère que l'émulsion, c'est en principe le contraire lorsqu'on utilise de l'eau.

Plusieurs solutions sont possibles pour contourner le problème :

- on peut se limiter aux monomères plus lourds que l'eau. Cette méthode est peu viable car on est alors très limité dans le choix, l'émulsion doit rester stable, et enfin ce type de monomères, qui sont en principe des monomères substitués, sont généralement chers (ex : Bromostyrène).

- Utilisation d'un porogène 'lourd'. Le porogène, en plus de la création de porosité, servira dans le même temps à régler la densité. Le porogène provoquant dans le même temps une diminution de la résistance mécanique, on ne peut en rajouter indéfiniment. L'idéal est donc d'utiliser un fluide très dense (bromobenzène, dibromobenzène, iodobenzène, ...).

- Une autre solution que nous avons trouvée est d'alourdir la phase aqueuse de l'émulsion concentrée. Il suffit de remplacer une partie de l'eau par du glycérol, qui possède des propriétés semblables mais une densité supérieure ($d = 1,24$). Cela permet une plus grande latitude dans la formulation de l'émulsion.

La figure 15 donne le schéma du réacteur de polymérisation par sédimentation.

On peut, par ce procédé, préparer des billes de polymères ou des billes de polyHIPEs. Dans le cas des polyHIPEs, les principaux paramètres sont :

- densité,

- température,
- viscosité,
- vitesse de polymérisation (du monomère),
- vitesse de descente de la bille dans la colonne,
- hauteur et diamètre de l'aiguille,
- vitesse du pousse-seringue.

Exemple :

Préparation de l'émulsion :

La phase continue est constituée de 4 g d'hexylacrylate, 4 g d'hexanedioldiacrylate, 1 g de Bromobenzène, 2 g de polyglycérol polyricinoléate et 0,15g de benzoyl peroxyde. La phase dispersée est constituée de 33 g d'eau distillée, 0,5 g de chlorure de sodium et 0,15g de Azo-bis-(2-méthylpropionamidine)dihydrochloride (V50).

On remplit ensuite la colonne avec de l'eau et on chauffe à 90°C.

L'émulsion est mise dans la seringue et le pousse seringue est réglé à 65 mL/h. Le volume de la seringue est de 20ml, le diamètre de la seringue de 0,5 mm et le bout de la seringue est positionné à environ 5cm du liquide dans la colonne.

On obtient des billes quasi-monodisperses, où la structure polyHIPE est conservé (voir figure 16A et 16B), et qui possèdent une surface spécifique importante de l'ordre de 350 m²/g.

Carbonisation

Pour améliorer la résistance en température des catalyseurs élaborés selon l'invention, on procédé comme suit :

La première méthode comprend la polymérisation d'un mélange Résorcinol-Formaldéhyde, qui polymérise par condensation et qui fait partie d'une famille très utilisée comme précurseur de carbone, sur la surface d'un PHP de styrène-co-divinylbenzène avant de carboniser.

La carbonisation est effectuée en chauffant sous Argon avec une rampe lente ($<10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Suivant le traitement effectué, la porosité peut être contrôlée (Quantité de porosité ouverte/fermée, microporosité). Il est également possible de jouer sur la porosité après carbonisation par des traitements thermiques ou chimiques (on parle d'activation).

Une deuxième méthode est l'imprégnation avant carbonisation d'un mélange de sels inorganiques dans le support. Ces sels vont permettre de favoriser la carbonisation en empêchant la formation de blocs. Ils vont également servir de porogènes. Ces sels sont généralement utilisés pour « l'activation » du charbon. En effet, pour améliorer la porosité, on effectue un traitement thermique ou chimique. On utilise avantageusement du ZnCl_2 . On peut donc s'attendre dans ce cas à une mésoporosité et une microporosité plus développées, et donc une surface spécifique plus grande.

Exemples :

Matériau de base :

DVB (figure 17A et 17B)

Surface spécifique : $6 \text{ m}^2/\text{g}$

1^o Méthode : le résorcinol-formaldéhyde (RF)

Le rapport Résorcinol/catalyseur(base : K_2CO_3) a été fixé à 335 et le rapport Résorcinol/Formaldéhyde à $\frac{1}{2}$.

Préparation d'une solution de RF à 2% :

- 1,29g Résorcinol
- 2,35g Formaldéhyde à 30% dans H_2O
- 4,83 mg de K_2CO_3

Compléter à 100g avec de l'eau

- Imprégnation
- Polymérisation à 95°C pendant 24h
- Lavage
- Imprégnation dans une solution d'acide acétique 1M pendant 1 semaine pour promouvoir la condensation
- Lavage
- Séchage
- Carbonisation

RF3 DVB (Figure 18A et 18B)

Rendement : 21%

RF2 DVB (Figure 19A et 19B)

Rendement : 19%

Les matériaux carbonisés conservent la forme initiale du support polymère, même s'ils sont quelquefois effondrés (surtout à une concentration de 2% en RF). Ils présentent souvent des fractures. La BET avant ou après carbonisation donne la même surface spécifique, à savoir environ 6 m²/g pour DVB.

Cette méthode permet d'obtenir de bons rendements. On conserve également une structure cellulaire interconnectée. En revanche, la forme macroscopique comporte des défauts (fractures par exemple). Des concentrations plus élevées (5-10% en RF) permettraient de surmonter ce problème. On voit également que l'on ne crée pas de méso/microporosité avec les conditions choisies. Une étape supplémentaire permet "d'activer" le support. A cet effet, on peut recourir à une activation chimique (Acides) ou thermique (chauffage sous CO₂). On peut également, traiter le matériau avant carbonisation (mais après polymérisation du RF) avec KOH.

Cette méthode apparaît générale et permet de carboniser des matériaux qui ont des rendements faibles en carbonisation. Notamment, elle a fonctionné aussi bien avec le DVB qu'avec un matériau plus fragile, qui est donc plus susceptible de se recroqueviller ou s'effondrer.

2° Méthode : Sels

- Imprégnation 1 semaine
- Lavage
- Séchage
- Carbonisation
- Traitement dans l'acide chlorhydrique concentré (éventuellement à chaud - pour enlever Zn et Fe-)
- Lavage
- Séchage

Concentration en sel :

Une concentration de 20 à 25% semble suffisante pour garder la forme du matériau et obtenir un rendement correct en carbonisation (voir fig. 20A et 20B qui donne une

photo de MEB d'un polyHIPE carbonisé par la 2^{ème} méthode). D'après la littérature, de meilleurs résultats sont obtenus avec 40% w/w en ZnCl_2 . Le remplacement d'une partie du ZnCl_2 par du FeCl_3 apporte une meilleure reproductibilité, ce qui tendrait à prouver qu'il aide à la carbonisation.

Cette méthode a l'avantage d'être plus rapide que la méthode RF et d'être très simple. D'après les clichés MEB, il semblerait également que la réplique soit plus fidèle (Pour la méthode RF, on remarque souvent une déformation des cellules). Par cette méthode, la mésoporosité/microporosité peut être améliorée. Cette mésoporosité peut être contrôlée par une pré-oxydation avant la carbonisation (ainsi que lors de la carbonisation –température et rampe-). Après avoir testé plusieurs températures (depuis pas d'oxydation jusqu'à 400°C), aucune influence sur le rendement ou sur la conservation de la structure microscopique (taille des cellules) ou macroscopique n'a été observée.

Le catalyseur non fonctionnalisé (Pd/PHP) a été carbonisé par les deux méthodes.

Méthode RF :

La couche de RF va polymériser sur les particules. Celles-ci seront donc protégées lors de la carbonisation. On retrouve alors la même taille moyenne de nanoparticules (fig. 21A et 21B qui donnent les photos MET du catalyseur de l'invention avant et après carbonisation par la méthode RF).

Méthode sels :

Les particules ne sont pas protégées, et on note une augmentation importante de la taille moyenne (fig. 22A et 22B qui donnent les photos MET du catalyseur de l'invention avant et après carbonisation par la méthode sels).

La méthode résorcinol-formaldéhyde apparaît particulièrement avantageuse pour carboniser le catalyseur. Il est toutefois plus intéressant de carboniser les supports fonctionnalisés pour avoir des tailles de particules plus petites. On peut également rajouter le palladium après carbonisation.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un matériau hybride organique-inorganique caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape de préparation d'une émulsion inverse concentrée d'une phase dispersée aqueuse dans une phase continue contenant au moins un monomère polymérisable dont la fraction volumique en phase dispersée est supérieure à 80 %,
- une étape de polymérisation dudit monomère en une matrice polymérique poreuse, et
- une étape de croissance *in situ* de particule métallique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite phase continue contient également au moins un agent réticulant et/ou au moins un tensioactif.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'au moins l'une desdites phases continue ou dispersée contient au moins un amorceur de polymérisation.

4. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend également une étape de séchage après l'étape de polymérisation.

5. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la phase continue contient également un porogène.

6. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape de croissance *in situ* de particules métalliques comprend :

- l'imprégnation de ladite matrice par une solution d'un sel métallique, et
- la réduction du cation métallique dudit sel en métal.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite solution de sel métallique est réalisée à l'aide d'un sel métallique soluble en milieu polaire.
8. Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que ladite solution de sel métallique est réalisée à l'aide d'un mélange d'eau et d'un solvant du polymère dont le paramètre de Flory est inférieur à 0,5.
9. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que ledit sel métallique est choisi parmi KAuCl_4 , K_2PdCl_4 et K_2PtCl_6 .
10. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que ladite imprégnation est réalisée plusieurs fois de manière successive avant de réaliser la réduction.
11. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que ladite réduction est réalisée par utilisation d'éthanol à reflux, par une atmosphère réductrice, par irradiation photochimique, par méthodes chimiques ou grâce à la présence de radicaux libres résiduels présents dans la matrice polymère.
12. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les monomères sont choisis parmi les styréniques fonctionnels, les acrylates, les méthacrylates, les alkyles acrylates fonctionnels, les méthacrylates fonctionnels, les dérivés di-acrylate, les dérivés tri-acrylate, les dérivés tetra-acrylate, les dérivés di-méthacrylate, les dérivés tri-méthacrylate, les dérivés tetra- méthacrylate, les acrylamides, les monomères contenant des fonctions époxyde, les monomères contenant des fonctions vinyl-éther, les siloxanes, les norborènes et les monomères de méthatèse, ces monomères pouvant être ou non substitués.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les monomères sont choisis parmi le styrène, le divinylbenzène, le chlorométhylstyrène, le bromométhylstyrène, la vinylpyridine.
14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les monomères sont choisis parmi le butylacrylate, l'hexylacrylate, le 2-éthylhexylacrylate.

15. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère est le glycidyl méthacrylate.

16. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère est l'hexanediol méthacrylate.

17. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le monomère est le méthylène-bis-acrylamide.

18. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fonctionnalisation des molécules présentes à la surface de la matrice organique entre ladite étape de polymérisation et ladite étape de croissance métallique.

19. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il utilise des monomères fonctionnalisés dans l'étape de la préparation de la matière organique.

20. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fonctionnalisation de la matrice organique après ladite étape de polymérisation.

21. Procédé selon l'une, quelconque, des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que les fonctions organiques introduites par ladite étape de fonctionnalisation sont choisies parmi les groupes vinyl, thiol, chlorure, bromure, hydroxyéthyl, sulfhydryl, aldéhydes, isocyanate, isothiocyanate, alkyles, thioacétate, époxyde, phényles, benzyl, hydroxy, amide, sulfonate, sulfonamide, iminoacétate, phosphate, polyphosphate, salicylates, éther, silanes, nitrile, acide carboxylique, acide sulfonique, azlactone, acide phosphorique, ester, hydrazine, maléimide, amine primaire, amine secondaire, amine tertiaire, amine quaternaire, cyano, nitrate, acide phosphorique, carboxylate, pyrrolidone et alcool.

22. Matériau hybride organique inorganique caractérisé en ce qu'il est à base d'un matériau microcellulaire poreux organique comportant des particules inorganiques supportées.

- 5 23. Matériau selon la revendication 22 caractérisé en ce qu'il possède une structure poreuse totalement interconnectés constituées de cellules sphéroïdes de dimension micrométriques de 1 à 100 μm , connectées par des fenêtres circulaires de 0,5 à 10 μm et une densité finale de squelette aisément ajustable et pouvant aller jusqu'à 10 mg/cm^3 .

10

24. Matériau selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisé en ce que ledit matériau organique et un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

25. Matériau selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que lesdites
.5 particules inorganiques sont des particules métalliques.

26. Application du matériau selon l'une des revendications 22 à 25 à la réalisation de catalyseurs supportés.

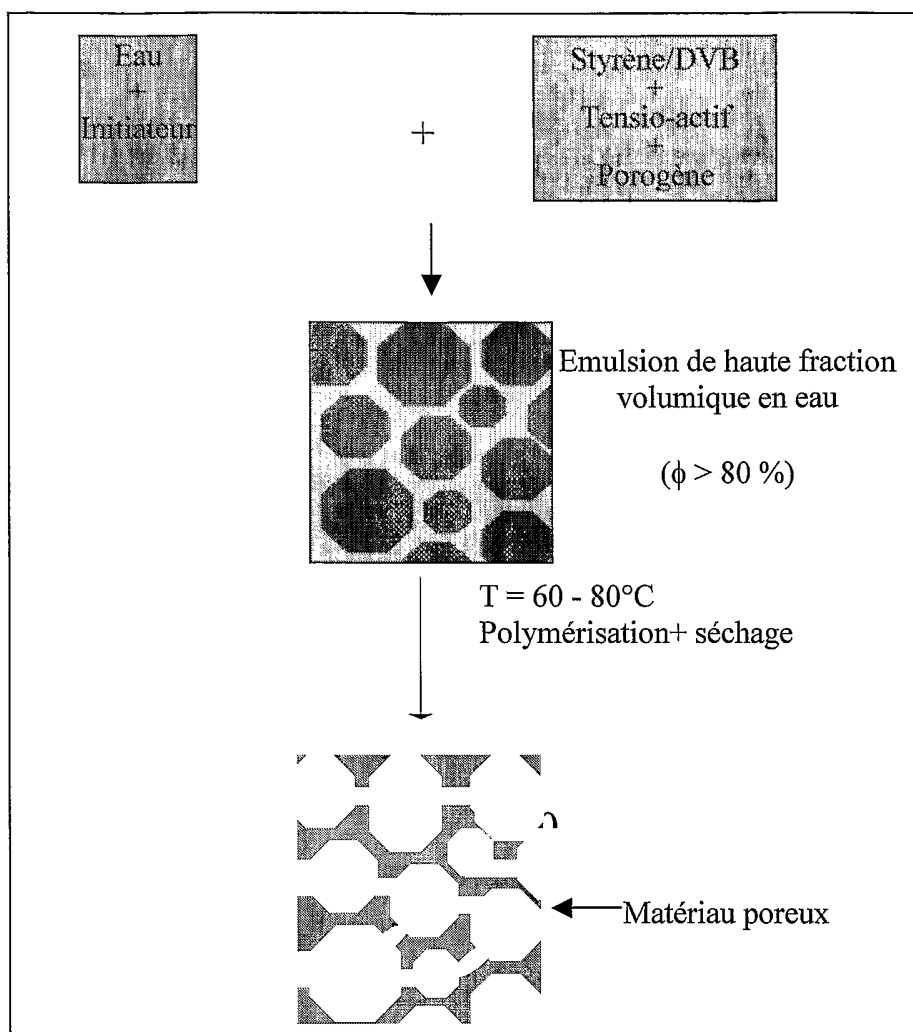


Figure 1

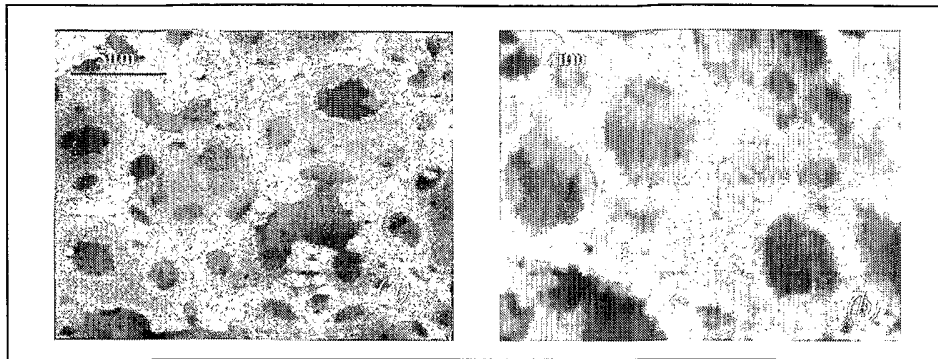


Figure 2

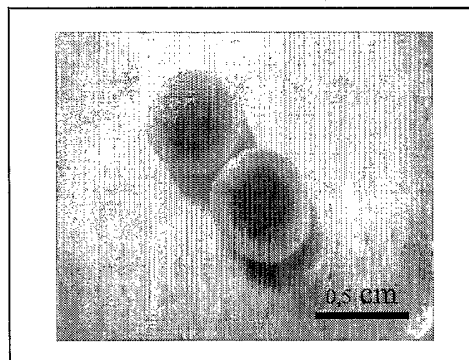


Figure 3

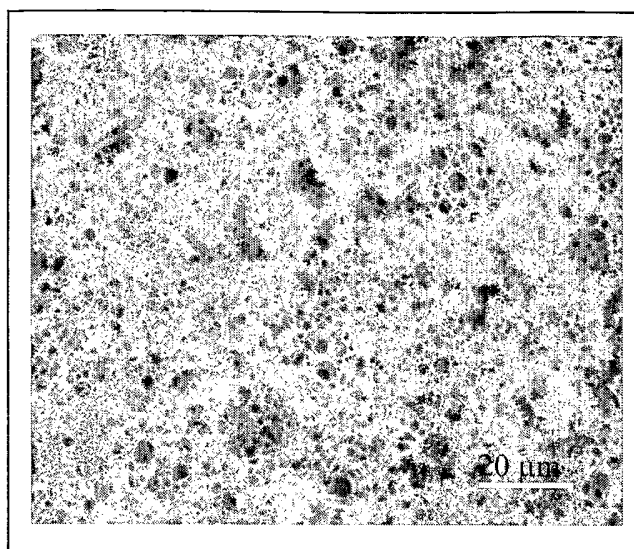


Figure 4

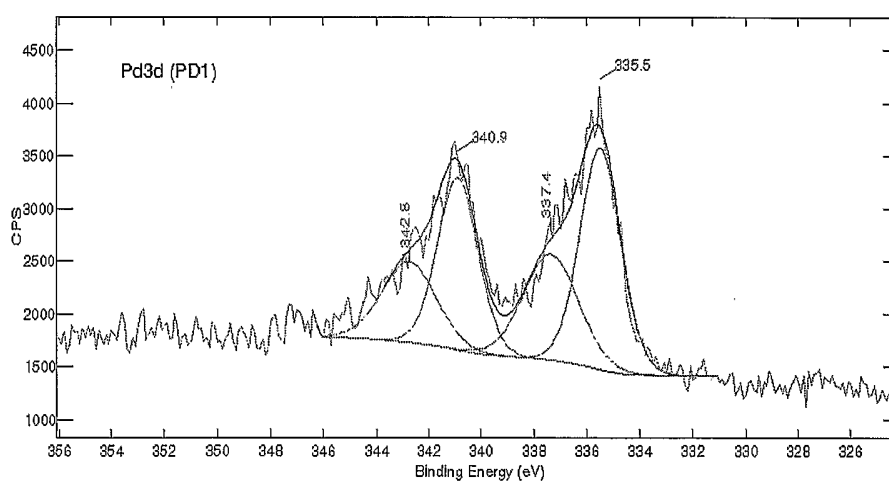


Figure 5

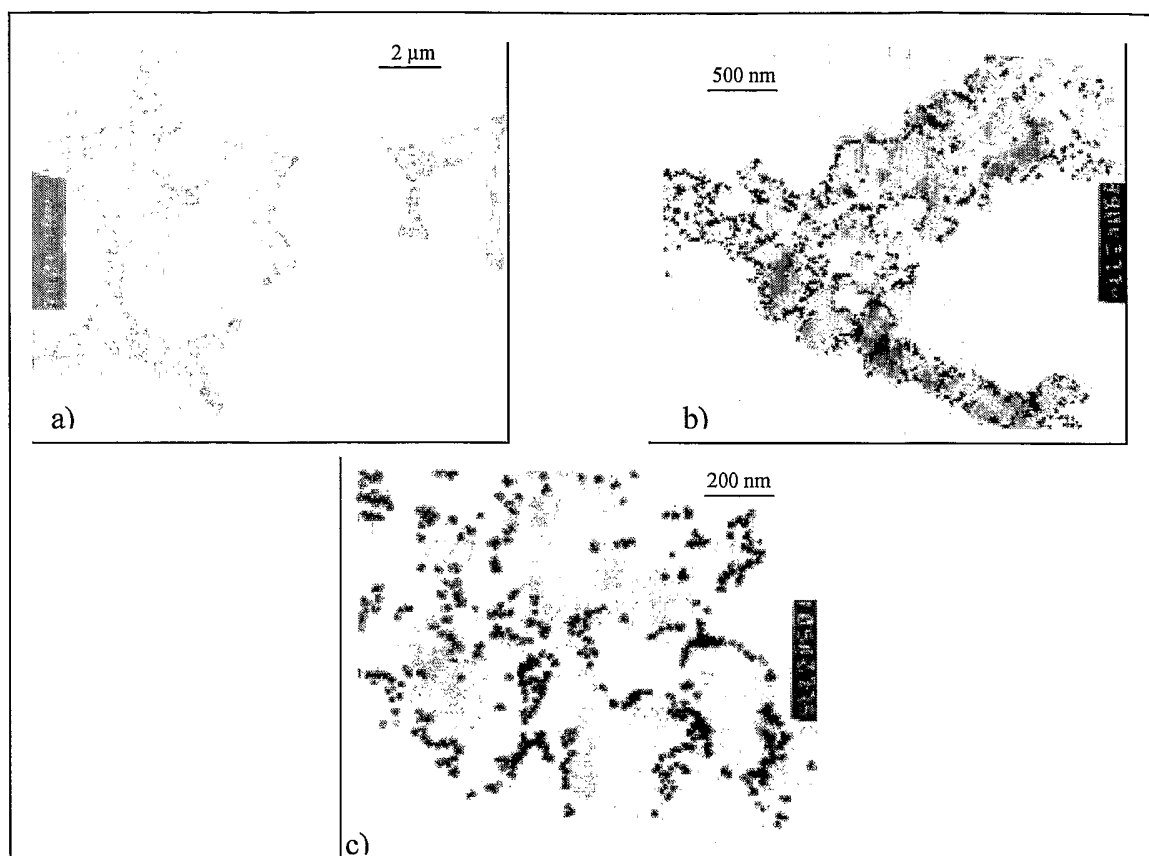


Figure 6

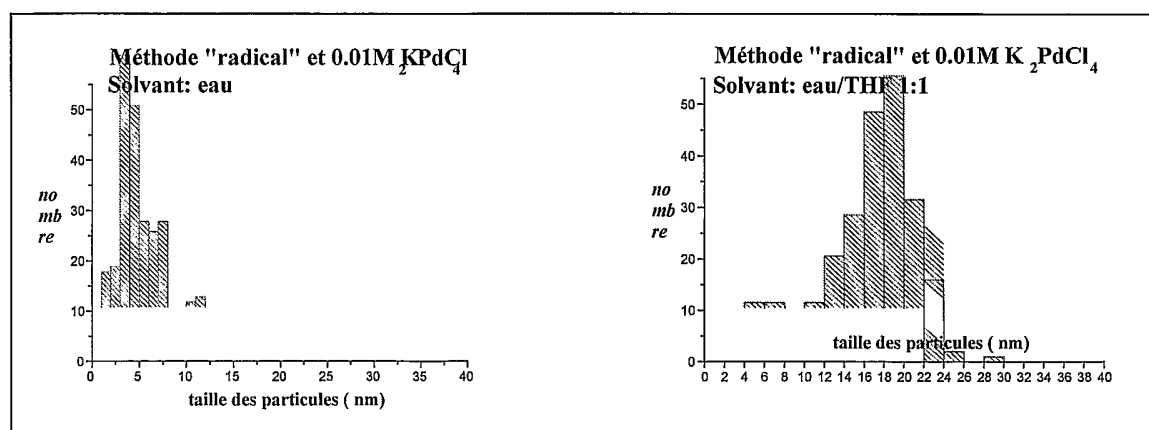


Figure 7

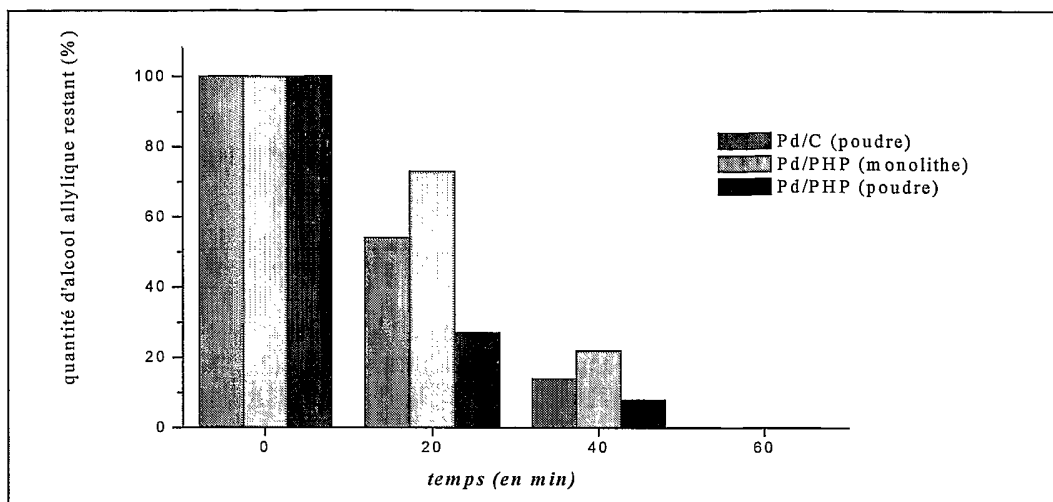


Figure 8

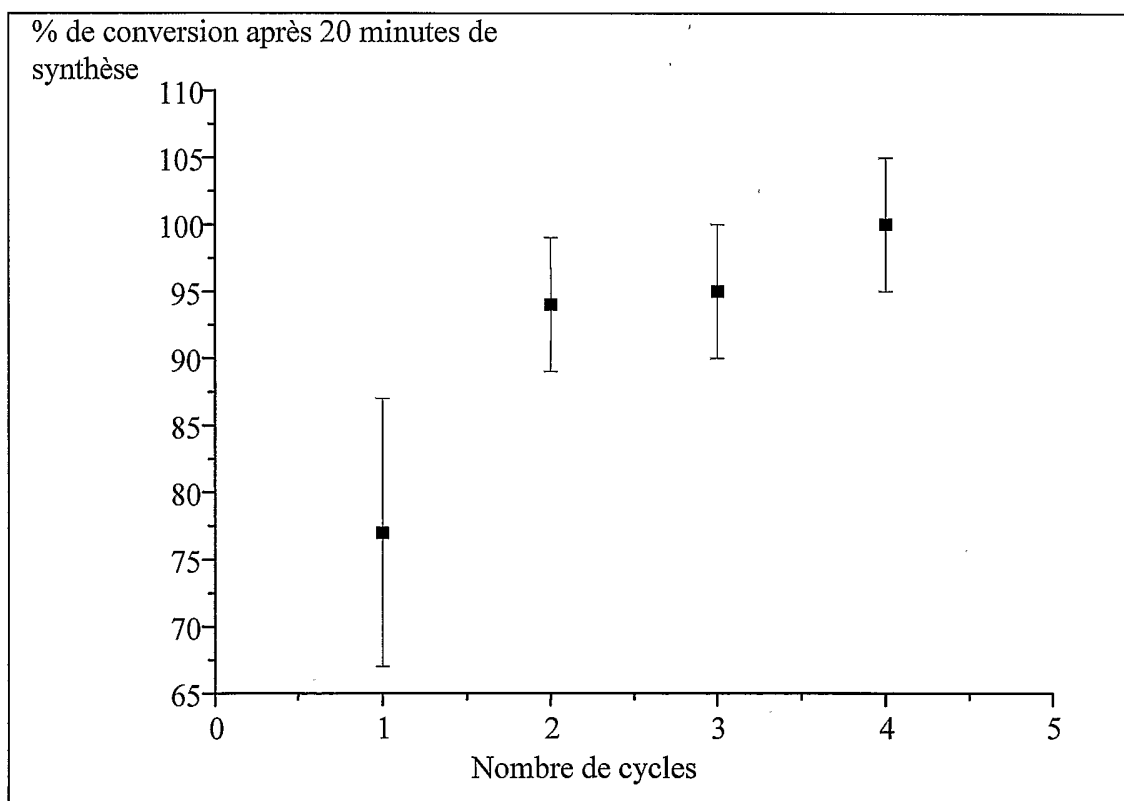


Figure 9

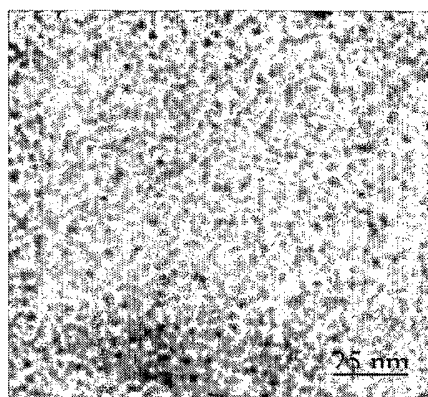


Figure 10A

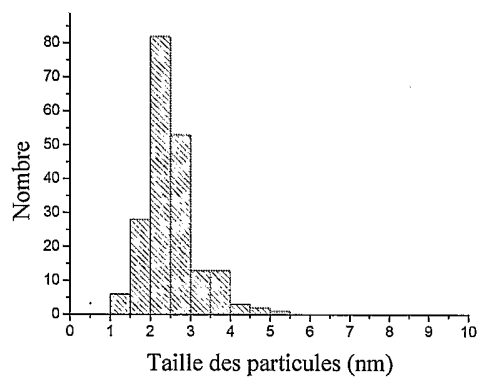


Figure 10B

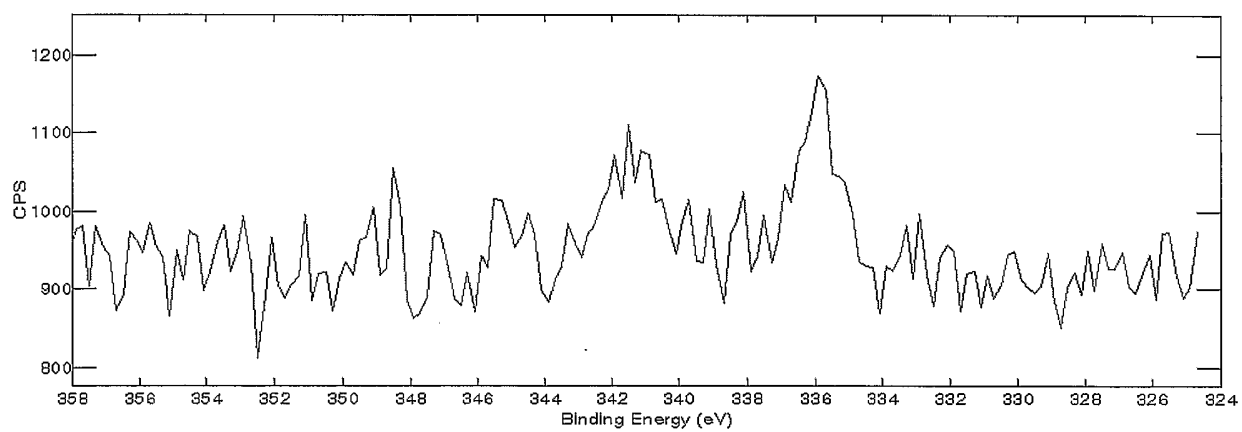


Figure 11

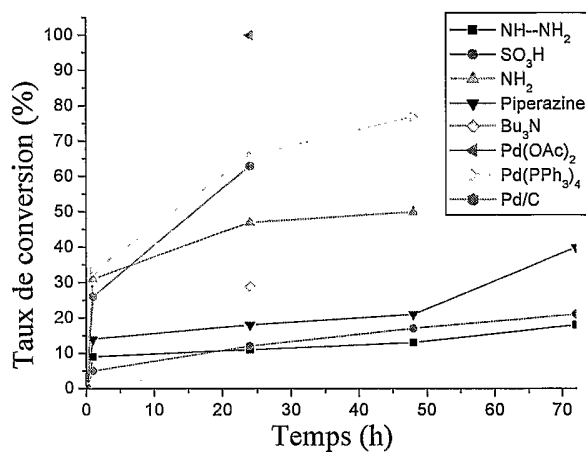


Figure 12

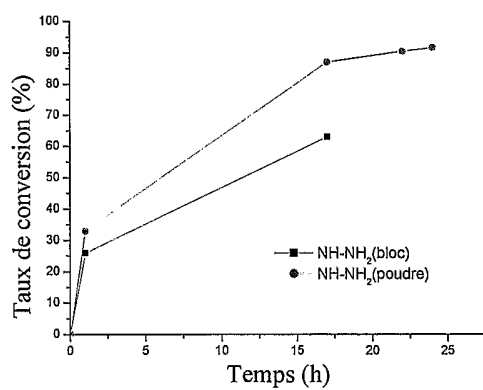


Figure 13

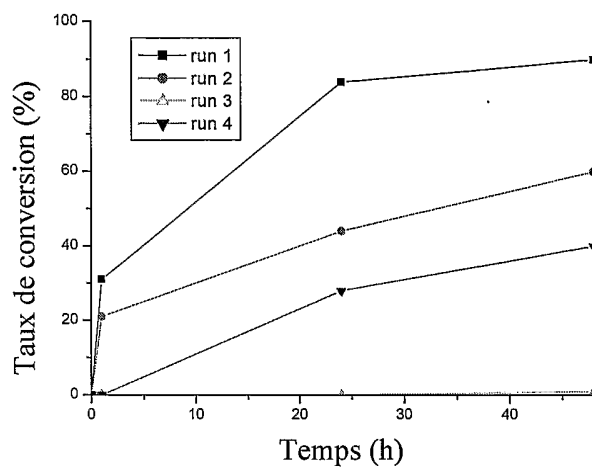


Figure 14

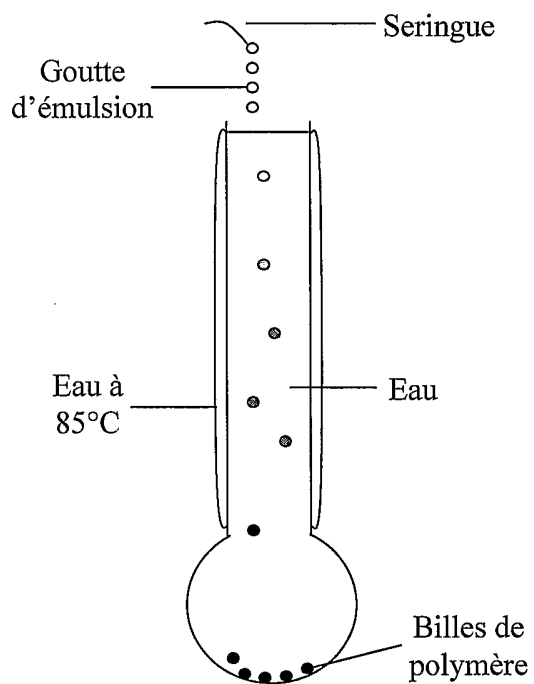


Figure 15

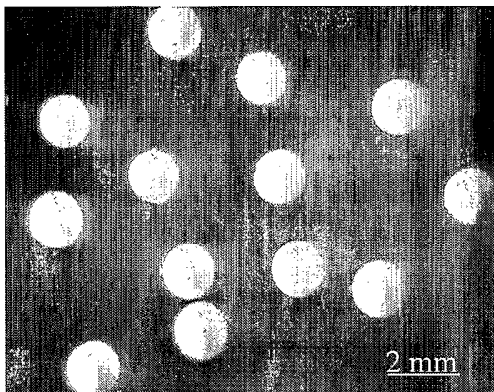


Figure 16A

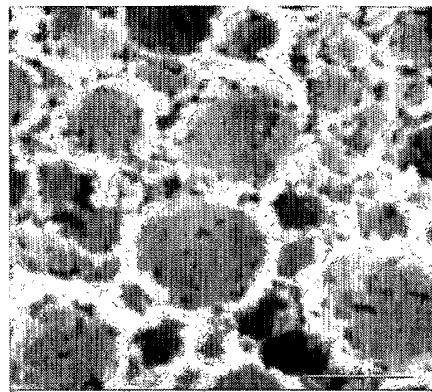


Figure 16B

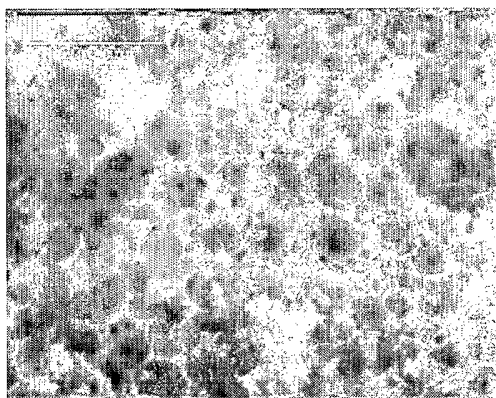


Figure 17A

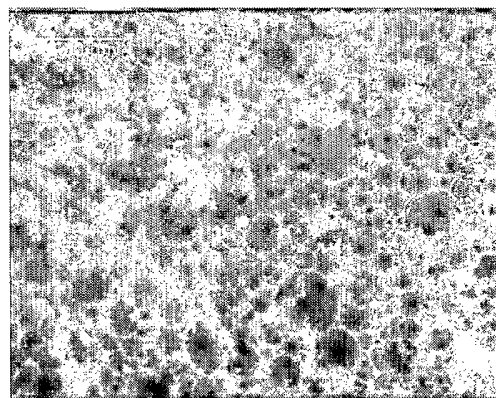


Figure 17B

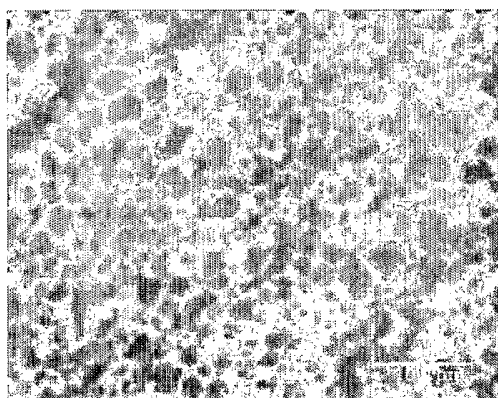


Figure 18A

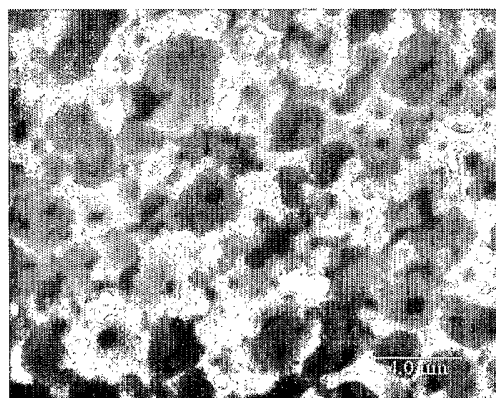


Figure 18B

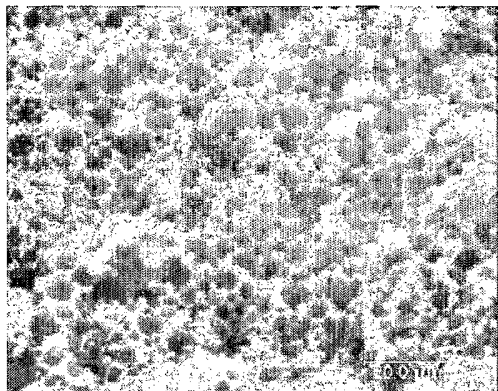


Figure 19A

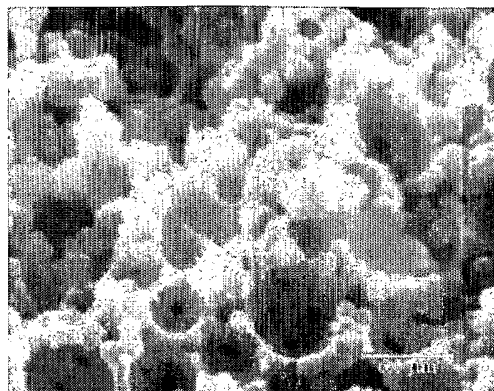


Figure 19B

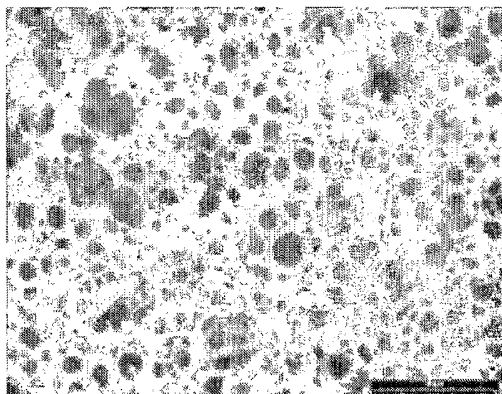


Figure 20A

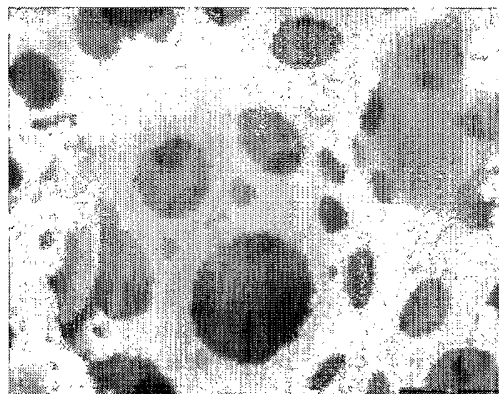


Figure 20B

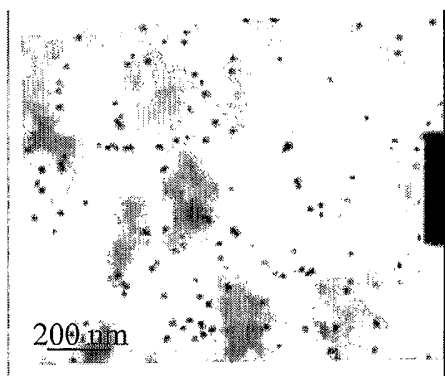


Figure 21A

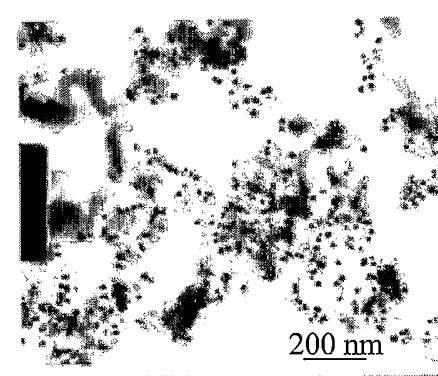
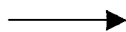


Figure 21B

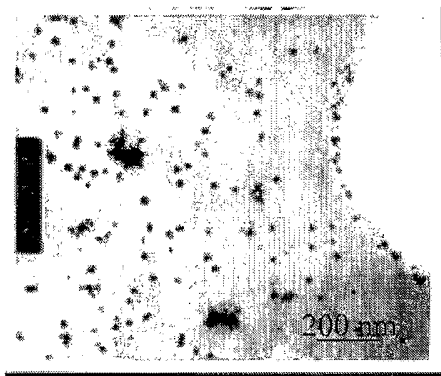


Figure 22A

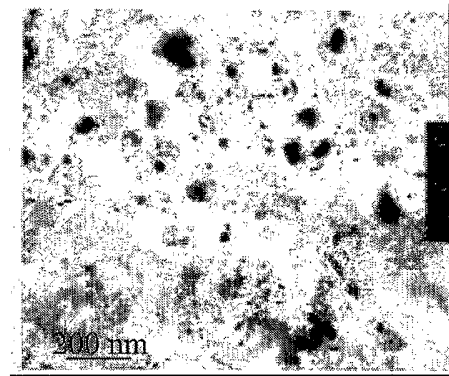
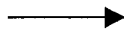


Figure 22B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J9/40 B01J32/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199444 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1994-355616 XP002265564 & RO 107 355 B (FAB PIESE AUTO PROD METALICE) 30 November 1993 (1993-11-30)	22-26
A	abstract	1-21
X	U.KUNZ, E.A.: "Improvement of active site accessability of resin catalysts by polymer/carrier composites." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A CHEMICAL, vol. 177, 2001, pages 21-32, XP002265561 page 24, right-hand column, paragraph 2 page 23, paragraph 2.1.1	22-26
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2004

Date of mailing of the international search report

04/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	B. CORIAN, E.A.: "Catalysis and polymer networks-the role of morphology and molecular accessibility" JOURNAL OF CATALYSIS A : CHEMICAL, vol. 117, 2001, pages 3-20, XP002265562 Page 5, colonne 1, les sept dernières lignes et colonne 2, les six premières lignes; Colonne 2, dernier paragraphe "in 1969.....'38!." page 6, paragraph 3	22-26
X	M. KRALIK, A. BIFFIS: "Catalysis by metal nanoparticles supporte on functional organic polymers." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A : CHEMICAL, vol. 177, 2001, pages 113-138, XP002265563 de la page 115, alinéa 2 à la page 117, fin de la colonne de gauche	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001066

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
RO 107355	B	30-11-1993	RO	107355 B1		30-11-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001066

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08J9/40 B01J32/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08J B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199444 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1994-355616 XP002265564 & RO 107 355 B (FAB PIESE AUTO PROD METALICE) 30 novembre 1993 (1993-11-30) abrégié	22-26
A	-----	1-21
X	U.KUNZ, E.A.: "Improvement of active site accessability of resin catalysts by polymer/carrier composites." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A CHEMICAL, vol. 177, 2001, pages 21-32, XP002265561 page 24, colonne de droite, alinéa 2 page 23, alinéa 2.1.1 ----- -/--	22-26

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/10/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lartigue, M-L

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	B. CORIAN, E.A.: "Catalysis and polymer networks-the role of morphology and molecular accessibility" JOURNAL OF CATALYSIS A : CHEMICAL, vol. 117, 2001, pages 3-20, XP002265562 Page 5, colonne 1, les sept dernières lignes et colonne 2, les six premières lignes; Colonne 2, dernier paragraphe "in 1969.....'38!." page 6, alinéa 3	22-26
X	M. KRALIK, A. BIFFIS: "Catalysis by metal nanoparticles supporte on functional organic polymers." JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A : CHEMICAL, vol. 177, 2001, pages 113-138, XP002265563 de la page 115, alinéa 2 à la page 117, fin de la colonne de gauche	1-26

Renseignements relatifs

: membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001066

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de publication

R0 107355

B

30-11-1993

R0

107355 B1

30-11-1993