

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 912 400**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 01077**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 04 B 38/00** (2006.01), C 04 B 38/10, 35/622, 35/14,
B 01 J 35/10, 37/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.02.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.08.08 Bulletin 08/33.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE
CURIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BACKOV RENAL, SANCHEZ
CLEMENT, DELEUZE HERVE et UNGUREANU
SIMONA.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET SUEUR ET L'HEL-
GOUALCH.

⑤4 **MATERIAU ALVEOLAIRE HYBRIDE, PROCEDE POUR SA PREPARATION.**

⑤7 L'invention concerne un matériau sous forme d'un
monolithe solide alvéolaire constitué par un polymère d'un
oxyde inorganique, caractérisé en ce que:

- ledit monolithe alvéolaire comprend des macropores
ayant une dimension moyenne d_A de 4 μm à 50 μm , des mé-
sopores ayant une dimension moyenne d_E de 20 à 30 \AA et
des micropores ayant une dimension moyenne d_I de 5 à 10
 \AA , lesdits pores étant interconnectés;

- le polymère d'oxyde inorganique porte des groupe-
ments organiques R répondant à la formule - $(\text{CH}_2)_n\text{-R}^1$
dans laquelle $0 \leq n \leq 5$, et R^1 est choisi parmi un groupe thiol,
un groupe pyrrole, un groupe amino qui porte éventuelle-
ment un ou plusieurs substituants alkyle, alkylamino ou
aryle éventuellement substitué, un groupe alkyle, ou un
groupe phényle qui porte éventuellement un substituant R^2
de type alkyle.

L'invention concerne également un procédé de prépara-
tion d'un tel matériau, ainsi que son utilisation comme sup-
port de catalyseur métallique, et pour la décontamination de
milieux liquides ou gazeux.

FR 2 912 400 - A1



La présente invention concerne un matériau hybride, un procédé pour sa préparation, et son utilisation comme support de catalyseur et/ou pour la décontamination de milieux liquides ou gazeux.

5 Le matériau hybride selon l'invention fait partie des matériaux comprenant une surface spécifique élevée et une structure hiérarchisée, c'est-à-dire une structure alvéolaire présentant plusieurs types de porosité.

Par matériau "hybride", on entend un matériau portant
10 des fonctions inorganiques et des fonctions organiques.

De tels matériaux peuvent trouver des applications dans de nombreux domaines tels que la catalyse hétérogène, l'extraction en phase solide, la filtration, l'électronique, l'optique ou l'acoustique.

15 On connaît de FR-2 852 947, un matériau à structure hiérarchisée qui se présente sous la forme d'un monolithe constitué par un matériau inorganique. Par monolithe, on entend un objet solide ayant une dimension moyenne d'au moins 1 mm. Le matériau inorganique est constitué par un
20 polymère d'un oxyde inorganique, par exemple un polymère obtenu à partir de tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Ce matériau est obtenu par un procédé de polymérisation en émulsion inverse à phase interne élevée, et possède trois degrés de porosité : microporosité, mésoporosité et macroporosité. La
25 présence de groupes silanol de surface, qui présentent une certaine acidité, permet d'utiliser ce matériau en catalyse hétérogène, mais uniquement en catalyse acide.

On connaît également, de la publication de A. Desforges et al., Adv. Func. Mater., 2005, 15, 1689-1695, des
30 matériaux comprenant une matrice organique poreuse à base de styrène et de divinylbenzène, fonctionnalisée par des groupements organiques. Ces matériaux sont obtenus sous forme de monolithe par un procédé de polymérisation en émulsion inverse à phase interne élevée. Le monolithe
35 présente à la fois un caractère macroporeux et un caractère mésoporeux. De tels matériaux sont utilisés de façon satisfaisante en tant que supports de catalyseur, par exemple un catalyseur palladium sous forme de

nanoparticules. Toutefois, les réactions de catalyse effectuées avec de tels matériaux peuvent être réalisées à une température maximale de 80°C, température au-delà de laquelle la matrice organique se dégrade et perd son caractère monolithique. Un tel inconvénient limite donc de façon importante l'utilisation de ces matériaux.

Il existe donc un besoin constant de trouver de nouveaux matériaux présentant des propriétés améliorées par rapport aux matériaux connus, et capables de servir de supports de catalyseurs, notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène à base de métaux nobles supportés qui est en pleine expansion.

Les inventeurs ont pu mettre au point un matériau se présentant sous la forme d'un monolithe constitué par un polymère inorganique qui est fonctionnalisé par des groupes organiques particuliers. Ils ont découvert qu'un tel matériau présente de façon surprenante des performances élevées en tant que support de catalyseur, dans le domaine de la catalyse hétérogène. En effet, notamment lorsqu'il est associé dans certaines conditions à des nanoparticules de palladium, ce matériau se montre plus efficace que les catalyseurs connus à base de palladium sur charbon actif, et ce à des températures pouvant aller jusqu'à environ 200°C. En outre, ce matériau est également performant dans d'autres applications, notamment la décontamination de milieux liquides ou gazeux.

Un matériau selon la présente invention est un monolithe solide alvéolaire constitué par un polymère d'un oxyde inorganique, caractérisé en ce que :

- 30 - ledit monolithe alvéolaire comprend des macropores ayant une dimension moyenne d_A de 4 μm à 50 μm , des mésopores ayant une dimension moyenne d_E de 20 à 30 Å et des micropores ayant une dimension moyenne d_I de 5 à 10 Å, lesdits pores étant interconnectés;
- 35 - le polymère d'oxyde inorganique porte des groupements organiques R répondant à la formule $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^1$ dans laquelle $0 \leq n \leq 5$, et R^1 est choisi parmi un groupe thiol, un groupe pyrrole, un groupe amino qui porte éventuellement

un ou plusieurs substituants alkyle, alkylamino ou aryle éventuellement substitué, un groupe alkyle (ayant de préférence de 1 à 5 atomes de carbone), ou un groupe phényle qui porte éventuellement un substituant R² de type alkyle, notamment un groupe méthyle.

L'oxyde inorganique est un oxyde d'un ou plusieurs éléments, l'un au moins des éléments étant du type capable de former un alcoxyde. A titre d'exemples d'éléments capables de former un alcoxyde, on peut citer Si, et les métaux tels que Ti, Zr, Th, Nb, Ta, V, W et Al.

L'oxyde inorganique peut être un oxyde simple, et il s'agit alors d'un oxyde de l'un des éléments ci-dessus. L'oxyde inorganique peut aussi être un oxyde mixte d'au moins deux éléments, et l'un au moins des éléments est alors choisi parmi les éléments ci-dessus, le ou les autres éléments pouvant être notamment B ou Sn.

Un polymère inorganique constitué d'un polymère d'oxyde de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium est particulièrement préféré.

Dans un mode de réalisation, le polymère d'oxyde inorganique porte un seul type de groupe R. Dans un autre mode de réalisation, le polymère d'oxyde inorganique porte au moins deux types différents de groupes R.

En particulier, le groupement organique R peut être :

- un groupement 3-mercaptopropyle ;
- un groupement 3-aminopropyle ;
- un groupement N-(3-propyl) pyrrole ;
- un groupement N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyle ;
- un groupement 3-(2,4 dinitrophénylamino) propyle ;
- un groupement phényle ou benzyle ; ou
- un groupement méthyle.

Un matériau selon l'invention peut être obtenu par un procédé dans lequel on prépare une émulsion en introduisant une phase huileuse dans une solution aqueuse de tensioactif, on ajoute une solution aqueuse d'au moins un tétraalcoxyde (désigné ci-après par TAM) précurseur du polymère d'oxyde inorganique à la solution de tensioactif, avant ou après la préparation de l'émulsion, on laisse le mélange réactionnel

au repos jusqu'à la condensation du précurseur, puis on sèche le mélange pour obtenir un monolithe, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moins un alcoxyde précurseur portant un groupe organique R (désigné ci-après par composé 5 AMR) est ajouté.

Dans un mode de réalisation, AMR est introduit dans la solution aqueuse de TAM avant l'introduction de la solution aqueuse dans la phase huileuse.

Dans un autre mode de réalisation, AMR est introduit 10 dans la phase huileuse à laquelle est ensuite ajoutée la solution aqueuse de TAM pour former l'émulsion.

Dans un 3^{ème} mode de réalisation, le monolithe inorganique obtenu après séchage est imprégné par une solution de AMR.

15 Dans les 1^{er} et 2^{ème} modes de réalisation, le monolithe hybride obtenu à la fin de l'étape de séchage peut être avantageusement soumis à un traitement thermique, effectué de préférence à une température entre 140°C et 180°C (par exemple pendant une durée de 6 heures avec une montée en 20 température de 2°C par minute), dans le but de consolider le monolithe.

Le rapport en masse AMR/TAM est de préférence inférieur à 20/80. Si la proportion de AMR est supérieure à 20%, la tenue mécanique du monolithe est affaiblie.

25 La mise en œuvre du premier mode de réalisation permet d'obtenir un matériau hybride dans lequel les groupes R sont répartis de façon statistique aussi bien en surface que dans le cœur du matériau.

La mise en œuvre du deuxième mode de réalisation permet 30 d'obtenir un matériau hybride comprenant des groupes R essentiellement répartis sur la surface du matériau.

La mise en œuvre du troisième mode de réalisation permet d'obtenir un matériau hybride sur lequel les groupes R sont présents exclusivement en surface.

35 Le TAM est un tétraalcoxyde d'élément tétravalent, éventuellement sous forme hydrolysée, et/ou partiellement condensée. Les tétraalcoxydes de silicium sont particulièrement préférés, en particulier le tétraméthoxysilane et

le tétraéthoxysilane (TEOS). On peut en outre utiliser un silicate ou tout autre oligomère dérivé.

Le composé AMR est choisi avantageusement parmi les trialcoxysilanes portant un groupe R tel que défini ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)pyrrole, le 3-(2,4 dinitrophénylamino)propyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane, le phényltriéthoxysilane et le méthyltriéthoxysilane.

La phase huileuse peut être constituée par le dodécane, ou une huile silicone.

Le composé tensioactif peut être un tensioactif cationique choisi notamment parmi le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB), le bromure de dodécyltriméthylammonium ou le bromure de cétyl-triméthylammonium. Lorsque le composé tensioactif est cationique, le milieu réactionnel est porté à un pH inférieur à 3, de préférence inférieur à 1. Le bromure de cétyl-triméthylammonium est particulièrement préféré.

Le composé tensioactif peut en outre être un tensioactif anionique choisi parmi le dodécylsulfate de sodium, le dodécylsulfonate de sodium et le dioctylsulfosuccinate de sodium (AOT). Lorsque le composé tensioactif est anionique, le milieu réactionnel est porté à un pH supérieur à 10.

Le composé tensioactif peut enfin être un tensioactif non ionique choisi parmi les tensioactifs à tête éthoxylée, et les nonylphénols. Lorsque le composé tensioactif est non ionique, le milieu réactionnel est porté à un pH supérieur à 10 ou inférieur à 3, de préférence inférieur à 1.

Pour la préparation d'un matériau hybride portant plus d'un type de groupes R, les différents précurseurs des différents groupes R peuvent être introduits simultanément dans le milieu réactionnel, ou introduits au cours de deux étapes successives.

Lorsque les précurseurs des différents groupes R sont introduits dans le milieu réactionnel au cours de deux étapes successives, la première étape peut consister en

l'addition d'un composé AMR' selon la première ou la deuxième variante préalablement citées, et la deuxième étape peut être constituée par le greffage ultérieur d'un composé AMR" (selon la troisième variante préalablement citée). Dans ce cas, il est entendu que R' et R" répondent chacun à la définition de R donnée ci-dessus, R' étant différent de R".

Un matériau selon l'invention est particulièrement utile comme support d'un catalyseur métallique, tel que Pd, Au ou Pt.

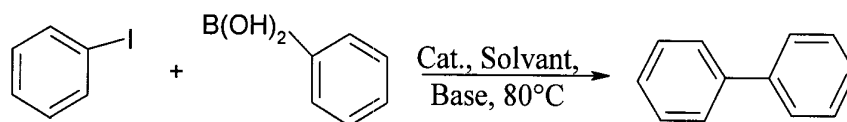
Un catalyseur supporté est préparé par un procédé consistant à imprégner un monolithe selon l'invention par une solution d'un précurseur du métal catalyseur, puis à réduire le précurseur.

Le précurseur du métal catalyseur est de préférence un acétate ou un chlorure, par exemple $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, PdCl_2 , PtCl_4 ou AuCl_4 .

Le précurseur est utilisé sous forme d'une solution dans un solvant, par exemple THF, THF/eau, acétone/eau ou éthanol/eau, suivant la balance hydrophile/lipophile du polymère formant la mousse.

Lorsque le catalyseur supporté est destiné à être utilisé pour une réaction en milieu oxydant, on utilise de préférence un catalyseur supporté préparé en présence d'une phosphine, par exemple la triphénylphosphine.

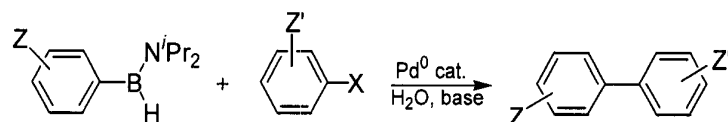
Un catalyseur supporté selon la présente invention est utile notamment pour une réaction de Suzuki-Miyaura. La réaction de Suzuki-Miyaura est une réaction de couplage carbone-carbone qui permet de former un composé biphenyle à partir d'un iodure d'aryle et d'un borohydrure d'aryle.



30

Un catalyseur supporté selon la présente invention peut également être utile pour la réaction d'un composé Z-Ar-BH(NiPr₂) avec un composé Ar-Z' en présence d'un catalyseur

de Pd(0), d'une base et d'eau afin d'obtenir un composé Ar-Ar, selon le schéma réactionnel suivant :



Suivant le milieu réactionnel dans lequel le catalyseur
 5 doit être utilisé, on peut ajuster son caractère hydrophile
 ou hydrophobe par le choix de groupes R. Par exemple, un
 groupe R du type alkyle ou phényle augmente le caractère
 hydrophobe du matériau hybride. Un matériau portant des
 groupes SH et/ou des groupes NH₂ est particulièrement utile
 10 comme support de catalyseur métallique, car la présence d'un
 doublet non liant sur le soufre et l'azote permet une
 stabilisation électronique des nanoparticules métalliques
 formées.

Un monolithe constitué par un polymère inorganique de
 15 l'art antérieur, décrit par exemple dans FR-2,852,947 pré-
 cité, ne pourrait être utilisé comme support de catalyseur
 métallique, du fait que le polymère inorganique constituant
 ledit monolithe de l'art antérieur possède uniquement des
 groupes silanol en surface qui ne permettent pas d'induire
 20 une nucléation hétérogène de nanoparticules métalliques.

Lorsque le substituant R d'un matériau hybride selon la
 présente invention est un groupe alkyle inférieur (1 à 3
 atomes de carbone) ou un groupe phényle, le matériau hybride
 présente une grande capacité à adsorber des composés
 25 aromatiques tels que le benzène, le toluène ou le xylène
 (désignés ci-après par « composés BXT »). Il est donc
 particulièrement utile pour la décontamination de milieux
 liquides ou gazeux qui contiennent ces composés.

Lorsque le milieu à décontaminer est un milieu liquide,
 30 la décontamination est effectuée par immersion du matériau
 hybride dans le liquide à décontaminer.

Lorsque le milieu à décontaminer est un milieu gazeux,
 le matériau hybride est placé dans une enceinte, par exemple
 une colonne, et le gaz à décontaminer est envoyé à travers
 35 l'enceinte.

Un monolithe de l'art antérieur qui possède des groupes silanols en surface, présente un caractère hydrophile à un degré élevé, ce qui limite notablement l'imbibition du monolithe par des liquides hydrophobes tels que le benzène, le xylène ou le toluène.

La présente invention est illustrée par les exemples concrets décrits ci-après, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Les exemples A1 à A3 portent sur la préparation de matériaux hybrides selon l'invention, l'exemple A4 décrit la caractérisation des matériaux obtenus, les exemples B1 et B2 décrivent la préparation de catalyseurs supportés à partir de matériaux selon l'invention, les exemples C1 et C2 décrivent des essais de catalyse, et les exemples D1 et D2 décrivent des essais de traitement de dépollution.

Exemple A1

Première variante du procédé

Préparation d'un monolithe de SiO₂ portant des groupements R avec R = benzyle

On ajoute 4,05 g de tétraéthoxysilane (TEOS) et 1 g de benzyltriéthoxysilane à 16,01 g d'une solution aqueuse de bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) à 35% en masse. On ajoute ensuite 5,87 g d'HCl à 37%. Pour permettre une hydrolyse des composés avant l'addition de la phase huileuse, la solution ainsi préparée est laissée sous agitation pendant 5 minutes. La phase huileuse, constituée de 40,06 g de dodécane, est ensuite ajoutée goutte à goutte, puis le système est émulsifié à la main avec un mortier. L'émulsion ainsi constituée est placée dans un récipient en plastique fermé, afin de permettre la condensation des précurseurs. L'étape de condensation se déroule sur une période d'une semaine. Puis la phase huileuse est extraite en immergeant le composé dans un solvant THF/acétone (80/20 en volume) pendant 24 heures. Cette étape de lavage est répétée trois fois, avant de laisser le composé immergé pendant une heure dans une solution d'acétone. Le composé est ensuite séché en le laissant à l'air dans un bécher

surmonté d'un couvercle non hermétique, pour éviter une évaporation trop violente ou rapide du solvant de lavage qui entraînerait la formation de zones de fissures dans le monolithe ainsi réalisé. Enfin, le composé est traité pendant 6 heures à 180°C (vitesse de montée en température de 2°C par minute), afin de le fritter légèrement et d'améliorer ainsi sa tenue mécanique.

Préparation de monolithes de SiO₂ portant d'autres groupes R

D'autres trialcoxysilanes ont également été utilisés pour la préparation de monolithes hybrides de SiO₂, en suivant le même mode opératoire que celui décrit ci-dessus, selon la première variante du procédé selon l'invention. Il s'agit des composés suivants : le méthyltriéthoxysilane, le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(2,4 dinitrophénylamino)propyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3 aminopropyltriméthoxysilane et le N-(3-triméthoxysilylpropyl)pyrrole.

Le tableau 1 présente, pour chaque préparation, les masses (en grammes) de tétraéthoxysilane (TEOS), de trialcoxysilane comportant un substituant R (AMR), de TTAB, de dodécane et de HCl utilisées.

Tableau 1

R ↓	Réactif →	TEOS	AMR	TTAB	dodécane	HCl
	méthyle	4,04	1,03	16,03	40,02	5,87
	N-(3-propyl)pyrrole	4,05	1,00	16,05	40,03	5,9
	3-mercaptopropyle	4,01	1,02	16,03	40,06	5,89
	(3-aminopropyle)	4,03	1,01	16,03	40,02	5,89
	3-(2,4dinitrophénylamino)propyle	4,03	1,01	16,06	40,06	5,9
	N-(2-aminoéthyl)-3 aminopropyle	4,04	1,02	14,01	40,04	7,86

Exemple A2**Deuxième variante du procédé**Préparation d'un monolithe de SiO₂ portant des groupements R avec R = 3-mercaptopropyle

On ajoute 4,02 g de TEOS à 16,01 g d'une solution aqueuse de TTAB à 35% en masse. On ajoute ensuite 5,87 g
5 d'acide chlorhydrique à 37%. Pour permettre une hydrolyse du TEOS avant l'addition de la phase huileuse, la solution ainsi préparée est laissée sous agitation pendant 3 minutes. La phase huileuse, constituée de 40,06 g de dodécane contenant 1,02 g de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, est
10 ajoutée goutte à goutte, puis le système est émulsifié à la main avec un mortier. L'émulsion ainsi constituée est placée dans un récipient en plastique fermé, afin de permettre la condensation des précurseurs. L'étape de condensation se déroule sur une période d'une semaine. Ensuite la phase
15 huileuse est extraite en immergeant le composé dans un solvant THF/acétone (80/20 en volume) pendant 24 heures. Cette étape de lavage est répétée trois fois, avant de laisser le composé immergé pendant une heure dans une solution d'acétone. Le composé est séché en le laissant à
20 l'air dans un bécher surmonté d'un couvercle non hermétique. Puis le composé est traité pendant 6 heures à 180°C (vitesse de montée en température de 2°C par minute), afin de le fritter légèrement et d'améliorer ainsi sa tenue mécanique.

Préparation de monolithes de SiO₂ portant d'autres groupements R

D'autres trialkoxysilanes ont également été utilisés pour la préparation de monolithes hybrides de SiO₂, en suivant le même mode opératoire que celui décrit ci-dessus, selon la deuxième variante du procédé selon l'invention. Il
30 s'agit des composés suivants : le méthyltriéthoxysilane, le benzyltriéthoxysilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(2,4 dinitrophénylamino)propyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane et le N-(3-triméthoxysilylpropyl)pyrrole.

Le tableau 2 présente, pour chaque préparation, les masses (en grammes) de tétraéthoxysilane (TEOS), de trialkoxysilane (AMR), de TTAB, de dodécane et de HCl utilisées.

Tableau 2

R ↓	Réactif →	TEOS	AMR	TTAB	dodécane	HCl
méthyle		4,05	1,03	16,01	40,03	5,9
benzyle		4,00	1,04	16,02	40,02	5,89
N-(3propyl)pyrrole		4,03	1,01	16,07	40,02	5,9
(3-aminopropyle)		4,08	1,01	16,00	40,01	5,98
3-(2,4 dinitrophénylamino)propyle		4,02	1,00	16,05	40,03	5,99
N-(2-aminoéthyl)3-aminopropyle		4,04	1,12	14,02	40,04	7,8

Exemple A3

Troisième variante du procédé

5 Préparation d'un monolithe de SiO₂ portant des groupements R avec R = N-(3-propyl)pyrrole

On prépare tout d'abord le monolithe de SiO₂. Pour cela, on introduit 6,1 g d'acide chlorhydrique dans 16,07 g d'une solution de TTAB à 35% en masse. Puis 5,01 g de TEOS sont
 10 ajoutés, ainsi que 40,02 g de dodécane, par addition au goutte à goutte, en émulsifiant à la main au moyen d'un mortier. L'étape de condensation du précurseur se déroule pendant une période d'une semaine, puis la phase huileuse est extraite en immergeant le monolithe obtenu dans une
 15 solution de THF pendant 24 heures, cette étape étant répétée trois fois. Le monolithe est ensuite séché avec précaution, afin d'éviter une évaporation trop violente du THF. Puis on procède à une calcination du monolithe à 600°C sous air pendant 6 heures, afin de le fritter légèrement et de
 20 libérer la mésoporosité (induite par les micelles de TTAB).

Dans une seconde étape, on greffe des groupes N-(3-propyl)pyrrole sur le monolithe de SiO₂ synthétisé lors de la première étape, en procédant de la manière suivante : on introduit 3,1 g de N-(3-triméthoxysilylpropyl)pyrrole dans

150,40 g de chloroforme. On immerge ensuite 1,2 g du monolithe de SiO₂ dans cette solution. Pour augmenter la cinétique de diffusion, le bécher contenant la solution et le monolithe est placé dans une enceinte sous vide, jusqu'à ce que le monolithe tombe au fond du bécher. On s'assure ainsi que le monolithe est complètement imprégné par le milieu réactionnel. Cette étape dure entre 5 et 10 minutes. Le bécher est ensuite retiré de l'enceinte sous vide, puis fermé et laissé au repos pendant 24 heures. Le composé obtenu est ensuite placé pendant une heure dans un bécher contenant de l'acétone. Ensuite le monolithe est séché à l'air dans un bécher surmonté d'un couvercle non hermétique.

Greffage d'autres composés sur un monolithe de SiO₂

D'autres trialcoxysilanes ont également été utilisés pour la préparation de monolithes hybrides de SiO₂, en suivant le même mode opératoire que celui décrit ci-dessus, selon la troisième variante du procédé selon l'invention. Il s'agit des composés suivants : le méthyltriéthoxysilane, le benzyl-triéthoxysilane, le (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, le 3-(2,4 dinitrophénylamino)propyltriéthoxysilane, et le N-(2-aminoéthyl)3 aminopropyltriméthoxysilane.

Le tableau 3 présente, pour chaque préparation, les masses (en grammes) de monolithe de SiO₂, de trialcoxysilane (AMR) et de chloroforme utilisées.

Tableau 3

R ↓	Réactif →	monolithe	AMR	chloroforme
	méthyle	0,57	1,52	70,3
	benzyle	0,74	1,8	91,5
	3-mercaptopropyle	1,02	2,52	127,13
	3-aminopropyle	1,05	2,56	128
	3-(2,4 dinitrophénylamino)propyle	1,2	3	150
	N-(2-aminoéthyl)-3 aminopropyle	1,35	3,3	168

Exemple A4**Caractérisation des monolithes obtenus selon les première et deuxième variantes du procédé**

Des monolithes obtenus selon les exemples A1 et A2 (c'est-à-dire selon les première et deuxième variantes du procédé selon l'invention) ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse, afin de mettre en évidence leur caractère macroporeux, mésoporeux et microporeux. Les monolithes obtenus selon l'une ou l'autre de ces deux variantes présentent les mêmes propriétés. En conséquence, les données présentées ci-dessous sont valables aussi bien pour les monolithes synthétisés selon l'exemple A1 que pour ceux synthétisés selon l'exemple A2.

L'aspect général d'un monolithe selon l'invention est présenté sur la photographie de la figure 1a. Il s'agit d'un monolithe de SiO_2 contenant des groupements N-(3-propyl)pyrrole.

15 Caractère macroporeux

Les clichés des figures 1b à 1f ont été obtenus par microscopie électronique par transmission. Ces clichés ont été réalisés sur des monolithes de SiO_2 contenant respectivement des groupements N-(3-propyl)pyrrole (cliché 1b), des groupements méthyle (cliché 1c), des groupements 3-(2,4-dinitrophenylamino)propyle (cliché 1d), des groupements benzyle (cliché 1e) et des groupements 3-mercaptopropyle (cliché 1f).

Ces clichés montrent que les cellules macroscopiques sont polydisperses, avec une taille variant entre 5 μm et 30 μm . La texture macroscopique des monolithes ressemble à une agrégation de sphères creuses, à l'exception du monolithe comprenant des groupements (dinitrophénylamino)propyle (cliché 1d), dont les parois intercellulaires sont complètement minéralisées.

Des mesures de porosimétrie macroscopique par intrusion de mercure ont été réalisées à température ambiante pour les divers échantillons.

L'échantillon est pesé et dégazé sous un vide de 6.10^{-6} Mpa, avant d'être placé dans une cellule de mesure. Ensuite la cellule de mesure est remplie de mercure à la pression de $3,4.10^{-3}$ Mpa, puis on génère des pressions successives entre $3,4.10^{-3}$ MPa et 120 MPa (ce qui correspond à des diamètres de pores théoriques). A chaque pression, on mesure la capacité électrique de la tige d'un pénétromètre et on en déduit le volume de mercure qui a pénétré dans l'échantillon.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Groupements R ↓	Volume d'intrusion ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Porosité (%)	Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Densité de squelette ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
N-(3-propyl)pyrrole	13,7	96,2	0,07	1,86
méthyle	3,6	80	0,22	1,13
3-(2,4)dinitrophénylamino)- propyle	3,38	92	0,27	1,64
benzyle	5,12	89,4	0,17	1,65
3-mercaptopropyle	9,92	93	0,09	1,36

Les résultats des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure ont été reportés sur la figure 2 qui représente, pour chaque échantillon, l'intrusion différentielle (en ordonnée, exprimée en ml/g/nm) en fonction du diamètre des fenêtres intermacropores (en abscisse, exprimé en nm).

Courbe Groupe R du monolithe

a N-(3-propyl)pyrrole

b méthyle

20 c 3-(2,4-dinitrophénylamino)

d benzyle

e 3-mercaptopropyle

Il ressort de ces mesures que les fenêtres connectant deux macropores adjacents ont un caractère bimodal. Ces fenêtres et les macropores associés correspondent à des tailles caractéristiques qui permettent une imbibition et écoulement rapide d'un solvant au sein du matériau (loi de

Darcy). Ces macropores interconnectés (par les fenêtres inter-pores) vont permettre d'irriguer tous les mésopores et d'optimiser ainsi toute la surface des matériaux, ce qui constitue une propriété importante pour l'imbibition de
5 composés BXT.

Caractère mésoporeux et microporeux

Le caractère mésoporeux a été étudié par microscopie électronique à transmission associée à des mesures de diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS). Les
10 résultats obtenus sont présentés sur les figures 3a à 3j.

Les figures 3a à 3j sont des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) réalisés sur des monolithes de SiO₂ contenant respectivement des groupements N-(3-propyl)pyrrole (cliché 3a), des groupements méthyle
15 (cliché 3b), des groupements 3-(2,4-dinitrophénylamino)-propyle (cliché 3c), des groupements benzyle (cliché 3d) et des groupements 3-mercaptopropyle (cliché 3e).

Les figures 3f à 3j sont les profils de diffusion SAXS réalisés sur les mêmes échantillons, respectivement des
20 monolithes de SiO₂ contenant des groupements N-(3-propyl)pyrrole (figure 3f), des groupements méthyle (figure 3g), des groupements 3-(2,4-dinitrophénylamino)propyle (figure 3h), des groupements benzyle (figure 3i) et des groupements 3-mercaptopropyle (figure 3j). Sur chaque
25 profil, l'intensité (en unité arbitraire) est indiquée en ordonnée.

Il en ressort que tous les matériaux testés présentent un caractère mésoporeux. Les figures montrent également que les mésopores sont dispersés de façon statistique pour les
30 monolithes de SiO₂ contenant les groupements méthyle (cliché 3b et figure 3g) et les groupements 3-mercaptopropyle (cliché 3e et figure 3j), alors que, dans les autres matériaux, ils sont organisés de manière hexagonale.

Des mesures de surface spécifique ont également été
35 réalisées par des techniques d'adsorption-désorption d'azote (méthodes B.E.T. et B.J.H.).

Les résultats sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5

R ↓	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) par B.E.T.	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) par B.J.H.
N-(3-propyl)pyrrole	392	83
méthyle	450	98
3-(2,4)dinitrophénylamino)propyle	217	87
benzyle	107	14
3-mercaptopropyle	53	15

A partir des résultats du tableau 5, on peut conclure que les monolithes ont un caractère super-microporeux (taille des pores comprise entre 10 et 20 Å) ainsi que mésoporeux (taille des pores supérieure à 35 Å).

5 La méthode BJH donne essentiellement les mésopores ayant une taille supérieure à 35 Å. La microporosité est obtenue par différence avec les données BET. La distribution de tailles de pores, obtenue par la théorie des fonctions différentielles, donne une bimodalité de tailles de pores
10 centrée sur 15 Å (super-micropores) et 25 Å (mésopores).

La distribution de taille des pores a également été déterminée par la méthode DFT (Differential Functional Theory). Les résultats sont présentés sur les figures 4a à 4e. Ces figures représentent la largeur des pores (en Å) en
15 abscisse, et la surface différentielle (en m²/g) en ordonnée, pour les monolithes contenant respectivement des groupements N-(3-propyl)pyrrole (figure 4a), des groupements méthyle (figure 4b), des groupements 3-(2,4-dinitrophénylamino)propyle (figure 4c), des groupements
20 benzyle (figure 4d) et des groupements 3-mercaptopropyle (figure 4e).

Les résultats qui ressortent de ces figures sont en bon accord avec les résultats obtenus par les méthodes BET et de BJH puisque, pour tous les échantillons, les courbes
25 présentent un caractère bimodal avec un pic autour de 10 Å (présence de micropores) et un pic autour de 22 Å (présence de mésopores).

Le caractère microporeux des monolithes a également été étudié par des mesures de RMN ²⁹Si, dont les résultats sont
30 présentés sur la figure 5.

Les spectres correspondent, de haut en bas, aux monolithes contenant respectivement des groupements méthyle, 3-mercaptopropyle, benzyle, N-(3-propyl)pyrrole et 3-(2,4-dinitrophénylamino)propyle.

5 Les pics T et Q des spectres sont attribués comme indiqué dans le tableau 6 :

Tableau 6

Q ⁴ : -109ppm	Q ³ : -100ppm	Q ² : -92ppm	T ³ : -63/-70ppm	T ² : -55/-62ppm
Si(OSi) ₄	HO-Si(OSi) ₃	(HO) ₂ -Si(OSi) ₂	R-Si(OSi) ₃	(HO)R-Si(OSi) ₂

Cette méthode permet d'identifier et de quantifier les différents groupements siloxane présents dans les mono-
 10 lithes. Le tableau 7 présente une comparaison des résultats obtenus à partir des mesures de RMN ²⁹Si avec les résultats attendus à partir des rapports molaires des précurseurs de la réaction (TEOS et groupements alcoxysilanes).

Tableau 7

R ↓	% TEOS	% trialcoxysilane	% unités Q	% unités T
méthyle	77,0	23,0	78,0	22,0
3-mercaptopropyle	78,8	21,2	79,0	21,0
benzyle	82,5	17,5	83,3	16,7
N-(3-propyl)pyrrole	81,4	18,6	79,5	20,5
3(2,4-dinitrophénylamino)propyle	88,1	11,9	89,1	10,9

15 Les résultats expérimentaux (deux colonnes de droite) sont en accord avec les calculs théoriques (deux colonnes de gauche), ce qui montre que la méthode de synthèse utilisée permet de bien contrôler la composition finale du matériau.

20 En outre, des mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin de vérifier que le traitement final des monolithes à 180°C pendant 6 jours ne dégradait pas les groupements R.

Les spectres obtenus sont représentés sur les figures 6a à 6e. Les spectres correspondent aux monolithes contenant respectivement des groupements N-(3-propyl)pyrrole (figure 6a), des groupements méthyle (figure 6b), des groupements 3-
5 (2,4-dinitrophénylamino)propyle (figure 6c), des groupements benzyle (figure 6d) et des groupements 3-mercaptopropyle (figure 6e).

Ces spectres montrent les signaux correspondant respectivement au groupement N-(3-propyl)pyrrole (1360 cm^{-1}
10 et 1650 cm^{-1} , figure 6a), au groupement méthyle (2856 cm^{-1} et 2932 cm^{-1} , figure 6b), au groupement 3-(2,4 dinitrophényl-amino)propyle (1338 cm^{-1} et 1622 cm^{-1} , figure 6c), au groupe-ment benzyle (4 bandes entre 1450 et 1650 cm^{-1} , figure 6d) et au groupement 3-mercaptopropyle (690 cm^{-1} , figure 6e).

15 Les groupements R présents dans les monolithes ne se sont donc pas dégradés sous l'effet du traitement thermique.

Exemple B1

Des catalyseurs supportés ont été préparés à partir de matériaux obtenus selon le procédé de l'exemple A3, et portant respectivement des groupements N-(2-aminoéthyl)-3-
20 aminopropyle, des groupements 3-aminopropyle, des groupements 3-mercaptopropyle, des groupements 3-(2,4-dinitro-phénylamino)propyle, et des groupements N-(3-propyl)pyrrole et d'un matériau portant des groupes 3-mercaptopropyle préparé selon le procédé de l'exemple 1.

25 Synthèse

On a imprégné un monolithe hybride obtenu selon le procédé de l'exemple A3 par une solution $5 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dans le THF, pendant une durée de deux jours, en mettant en oeuvre trois cycles de dégazage de 15 minutes
30 chacun, puis on a ajouté une solution 0,5 M de NaBH_4 dans un mélange eau/THF (50/50). Ce mélange a été laissé au repos pendant 1 jour en utilisant les mêmes cycles de dégazage que précédemment, puis les matériaux ont été récupérés par filtration, lavés avec un mélange éthanol/acétone (80/20 en
35 volume) pendant 24 heures sous agitation, puis séchés à l'air libre.

Caractérisation par MET

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (figure 7), et correspondent respectivement aux catalyseurs supportés
5 obtenus à partir de monolithes contenant

- des groupes N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyle (cliché 7a),
- des groupes 3-aminopropyle (cliché 7b),
- des groupes 3-mercaptopropyle (cliché 7c)
- des groupes 3-mercaptopropyle (cliché 7d)
- 10 - des groupes 3-(2,4-dinitrophénylamino)propyle (cliché 7e),
- des groupes N-(3-propyl)pyrrole (cliché 7f).

Les monolithes utilisés ont été obtenus par le procédé de l'exemple 3, sauf pour le monolithe de la figure 7d qui
15 est obtenu par le procédé de l'exemple 1.

Ces clichés donnent des informations importantes sur le degré d'agrégation des catalyseurs supportés, sachant que une augmentation du degré d'agrégation correspond à une diminution de la surface active et par conséquent du
20 rendement catalytique.

Exemple B2

Des catalyseurs supportés ont été préparés à partir des mêmes monolithes hybrides que ceux indiqués dans l'exemple B1.

Synthèse

25 On a dissous $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (0,33 g, 1,5 mmol) dans 30 ml de THF pour obtenir une concentration de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. On a ensuite ajouté de la triphénylphosphine (deux équivalents, 3 mmol, 0,78 g). Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète. On observe alors un changement de couleur, la
30 solution passant d'une couleur marron à une couleur rouge vif. Une quantité de 0,8 g de matériau hybride est ajouté et trois cycles de dégazage de 15 minutes chacun sont effectués pendant trois jours afin de bien imprégner le matériau hybride.

35 On ajoute à la solution contenant le matériau hybride une solution fraîchement préparée de NaBH_4 (10 équivalents,

0,56 g, 15 mmol) dans 30 ml d'un mélange eau/THF (50/50 v/v), sous agitation douce. La solution devient noire.

Les blocs de matériau hybride sont récupérés par filtration, lavés pendant deux jours à l'éthanol sous agitation, puis séchés à l'air libre.

Caractérisation par MET

Les clichés MET obtenus sont analogues à ceux des matériaux préparés selon l'exemple B1.

Caractérisation par XPS

Les figures 8 et 9 représentent les diagrammes XPS de monolithes portant des groupes N-(2-aminoéthyl)3-amino-propyle) et des particules de Pd générées par nucléation hétérogène. La figure 8, qui présente une gamme d'énergie étendue, montre les éléments présents au sein du composé pré-cité. La figure 9 est un agrandissement des bandes d'émission X propres au Palladium, et en particulier des pics des électrons associés aux orbitales $3d_{5/2}$ et $3d_{7/2}$. La bande $3d_{5/2}$ est centrée sur 335 eV et la bande $3d_{7/2}$ est centrée sur 340 eV. De telles énergies associées aux électrons $3d_{5/2}$ et $3d_{7/2}$ sont caractéristiques du Palladium métallique à l'état de valence nul (non oxydé) (d'après la publication de Brun, M., Berthet, A., Bertolini, J.C. : XPS, ARS and Auger parameter of Pd and PdO, J. Electron Microsc. Relat. Phenom., 1999, vol. 104, p.55).

Exemple C1

L'activité catalytique de deux matériaux obtenus selon l'exemple B1 a été testée sur la réaction de Suzuki-Miyaura, en mettant en œuvre le mode opératoire suivant.

On a utilisé un ballon tricol de 50 ml muni d'un réfrigérant à -20°C .

On a introduit dans le ballon 1 équivalent (0,097 g) de catalyseur, 200 équivalents (0,576 g) de K_2CO_3 , un étalon interne et 5 mL de dioxane.

On a préparé un mélange de 100 équivalents (0,3905 g) de iodobenzène, 150 équivalents (0,3584 g) d'acide phénylboronique et 5 mL de dioxane, et on a introduit ce mélange dans le ballon tricol à l'aide d'une seringue. Ensuite, on a

laissé le tricol dans un bain d'huile à 115°C au reflux du dioxane pendant 3 jours, et on a fait un suivi en faisant des prélèvements à intervalles réguliers.

Les bilans réactionnels ont été établis par chromatographie en phase liquide, en faisant passer la température de 50°C à 180°C à raison de 6°C par min sur Varian 3300, en utilisant un injecteur à 220°C, un détecteur à 220°C sous une pression de 10 psi, une colonne DB5 qui a une longueur de 30 m, un diamètre interne de 0,25mm et un film qui a une épaisseur de 0,1 µm.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 10, sur lesquelles le taux de conversion, en pourcentage, est indiqué en ordonnée, en fonction du temps (en heure) indiqué en abscisse, pour les catalyseurs supportés obtenus respectivement à partir de monolithes contenant des groupements 3-mercaptopropyle (figure 10a) et des groupements N-3(propyl)pyrrole (figure 10b).

Les résultats sont comparés avec ceux obtenus en utilisant un catalyseur classique très performant : des nanoparticules de palladium sur un charbon actif commercial (figure 11).

Il apparaît que les matériaux selon l'invention possèdent une activité proche de celle obtenue par les nanoparticules de palladium sur charbon actif. Les matériaux selon l'invention présentent toutefois l'avantage d'être sous forme monolithique et ne nécessitent donc pas d'étape de séparation avec le matériau catalysé, par filtration ou centrifugation par exemple. Les matériaux testés possèdent donc des performances satisfaisantes et sont d'emploi plus aisé qu'un catalyseur classique tel que le système palladium/charbon actif.

Exemple C2

L'activité catalytique de certains matériaux obtenus selon le procédé de l'exemple B2 a été testée sur la réaction de Suzuki-Myaura.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 12, qui montre le taux de conversion en ordonnée (en

pourcentage), en fonction du temps en abscisse (exprimé en heure) pour les catalyseurs supportés obtenus respectivement à partir de monolithes contenant des groupements 3-mercaptopropyle (figure 12a), des groupements N-
5 3(propyl)pyrrole (figure 12b), des groupements -(2-aminoéthyl)-3-aminopropyle (figure 12c), et des groupements 3-aminopropyle (figure 12d).

En comparant les résultats avec ceux obtenus en utilisant comme catalyseur des nanoparticules de palladium
10 sur charbon actif (figure 11), il apparaît que les matériaux selon l'invention possèdent une activité supérieure à celle obtenue par les nanoparticules de palladium sur charbon actif.

Exemple D1

Un monolithe de SiO₂ contenant des groupements méthyle,
15 obtenu par le procédé décrit dans l'exemple A3 a été utilisé pour la décontamination d'un flux gazeux contenant du toluène.

On a utilisé 0,1021 g dudit monolithe pour traiter un flux gazeux contenant 241,8 mg de toluène dans 1 g d'hexane.
20 Ces proportions correspondent à un taux de toluène proche de celui rencontré de manière générale dans l'atmosphère, à savoir 10 µg/m³. L'hexane a été utilisé comme vecteur du toluène en raison de sa tension de vapeur saturante assez importante, empêchant sa condensation sur les parois et du
25 fait qu'il est transparent en UV-visible.

Le pourcentage d'imbibition du monolithe par le toluène a été estimé par la spectroscopie UV-visible. La bande d'absorption du toluène dans l'UV-visible se situe à 268,2 nm.

30 La figure 13 est une courbe qui représente le temps, en minutes, (indiqué en abscisse), en fonction du pourcentage d'imbibition du monolithe par le toluène.

Il apparaît que 80% du toluène contenu dans le flux gazeux est absorbé par le monolithe, et que ce phénomène est
35 stable dans le temps, puisqu'il se poursuit de la même façon pendant plus d'une heure.

Il faut noter cependant que ce résultat, bien que probant, n'est pas optimal, du fait que la chambre de mesure n'était pas totalement remplie de monolithe, mais contenait des morceaux de monolithe séparés par des espaces vides.

5 Des résultats similaires ont été obtenus avec des monolithes hybrides contenant des groupements méthyle ou phényle, synthétisés selon les procédés des exemples A1 et A2.

Exemple D2

Un monolithe de SiO_2 contenant des groupements phényle, obtenu par le procédé décrit dans l'exemple A3 a été utilisé
10 pour la décontamination d'une phase liquide constituée par du toluène.

Le monolithe hybride est devenu opalescent après une heure d'immersion dans la phase liquide contenant du toluène. Le monolithe ne s'est donc pas dissous, mais a pris
15 l'indice de réfractivité du milieu environnant, ce qui montre son imbibition par le toluène. Ce phénomène provient du caractère poreux particulier du monolithe (triple porosité), de son caractère hydrophobe induit par les groupements phényle, et de la connectivité inorganique
20 Si-O-Si qui assure la cohésion de l'édifice poreux.

Des résultats similaires ont été obtenus avec des monolithes hybrides contenant des groupements méthyle ou phényle, synthétisés selon les procédés des exemples A1 et A2.

Revendications

1. Matériau sous forme d'un monolithe solide alvéolaire constitué par un polymère d'un oxyde inorganique, caractérisé en ce que :
 - ledit monolithe alvéolaire comprend des macropores ayant
5 une dimension moyenne d_A de 4 μm à 50 μm , des mésopores ayant une dimension moyenne d_E de 20 à 30 \AA et des micropores ayant une dimension moyenne d_I de 5 à 10 \AA , lesdits pores étant interconnectés;
 - le polymère d'oxyde inorganique porte des groupements
10 organiques R répondant à la formule $-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^1$ dans laquelle $0 \leq n \leq 5$, et R^1 est choisi parmi un groupe thiol, un groupe pyrrole, un groupe amino qui porte éventuellement un ou plusieurs substituants alkyle, alkylamino ou aryle éventuellement substitué, un groupe alkyle, ou un groupe
15 phényle qui porte éventuellement un substituant R^2 de type alkyle.
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde inorganique est un oxyde d'un ou plusieurs métaux, l'un au moins des métaux étant du type capable de
20 former un alcoxyde.
3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'un au moins des métaux est choisi parmi Si, Ti, Zr, Th, Nb, Ta, V, W et Al.
4. Matériau selon la revendication 2 ou 3,
25 caractérisé en ce que l'oxyde est un oxyde mixte contenant en outre B et Sn.
5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère inorganique est un polymère d'oxyde de silicium ou d'un oxyde mixte de
30 silicium.
6. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 est un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone.
7. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en
35 ce que R^2 est un groupe méthyle.

8. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d'oxyde inorganique porte un seul type de groupe R.

9. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d'oxyde inorganique porte au moins deux types différents de groupes R.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le groupement organique R est un groupement 3-mercaptopropyle, un groupement 3-aminopropyle, un groupement N-(3-propyl) pyrrole, un groupement N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyle, un groupement 3-(2,4 dinitro-phénylamino) propyle, un groupement phényle, un groupement benzyle ou un groupement méthyle.

11. Procédé de préparation d'un matériau selon la revendication 1, dans lequel on prépare une émulsion en introduisant une phase huileuse dans une solution aqueuse de tensioactif, on ajoute une solution aqueuse d'au moins un tétraalcoxyde de métal (TAM) précurseur du polymère d'oxyde inorganique à la solution de tensioactif, avant ou après la préparation de l'émulsion, on laisse le mélange réactionnel au repos jusqu'à la condensation du précurseur, puis on sèche le mélange pour obtenir un monolithe, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moins un alcoxyde de métal précurseur (AMR) portant un groupe organique R est ajouté.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'alcoxyde AMR est introduit dans la solution aqueuse de tétraalcoxyde TAM avant l'introduction de la solution aqueuse dans la phase huileuse.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'alcoxyde AMR est introduit dans la phase huileuse à laquelle est ensuite ajoutée la solution aqueuse de tétraalcoxyde TAM pour former l'émulsion.

14. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le monolithe inorganique obtenu après séchage est imprégné par une solution d'alcoxyde AMR.

15. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le monolithe hybride obtenu à la fin de l'étape de séchage est soumis à un traitement thermique.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 11 à 15, caractérisé en ce que le rapport en masse (alcoxyde AMR)/(tétraalcoxyde TAM) est inférieur à 20/80.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que le tétraalcoxyde TAM est un tétraalcoxyde de silicium.

10 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le tétraalcoxyde TAM est le tétraméthoxysilane ou le tétraéthoxysilane.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 18, caractérisé en ce que l'alcoxyde AMR est un 15 trialcoxysilane choisi parmi le (3-mercaptopropyl)tri-méthoxysilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, le N-(3-triméthoxysilylpropyl)pyrrole, le 3-(2,4 dinitrophényl-amino)propyltriéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-amino-propyltriméthoxysilane, le phényltriéthoxysilane et le 20 méthyltriéthoxysilane.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 19, caractérisé en ce que la phase huileuse est choisie parmi le dodécane ou une huile silicone.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 25 11 à 20, caractérisé en ce que le composé tensioactif est un tensioactif cationique et le milieu réactionnel est porté à un pH inférieur à 3.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le tensioactif cationique est le bromure de cétyl- 30 triméthylammonium.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 20, caractérisé en ce que le composé tensioactif est un tensioactif anionique et le milieu réactionnel est porté à un pH supérieur à 10.

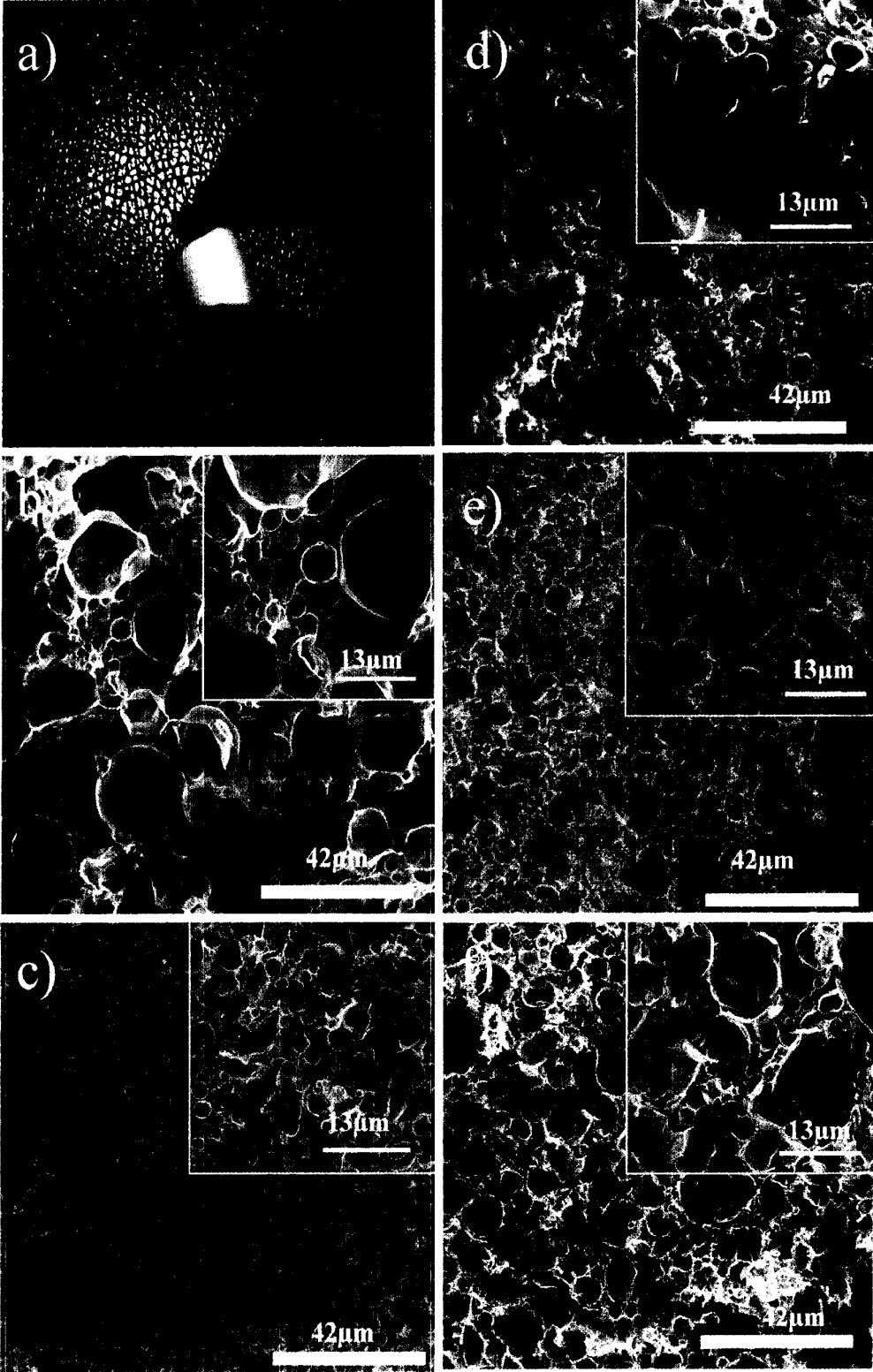
24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 20, caractérisé en ce que le composé tensioactif est un tensioactif non ionique et le milieu réactionnel est porté à un pH supérieur à 10 ou inférieur à 3.

5 25. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour l'élimination de benzène, de toluène ou de xylène contenu dans un milieu liquide ou gazeux.

26. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque
10 des revendications 1 à 10 comme support d'un catalyseur métallique.

27. Utilisation selon la revendication 26, caractérisé en ce que le catalyseur métallique est sous forme de nanoparticules.

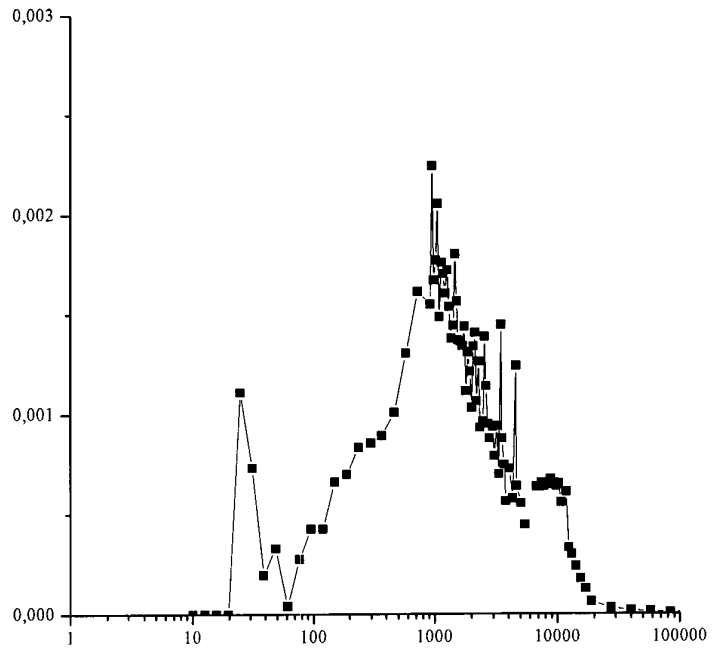
Fig. 1



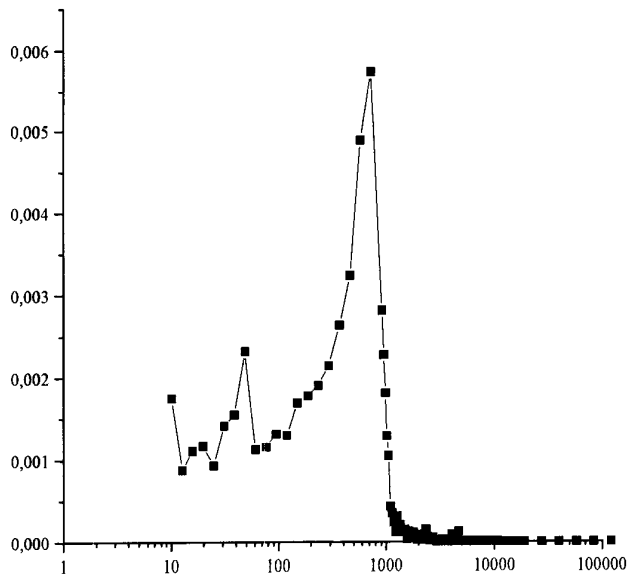
2/16

Fig. 2

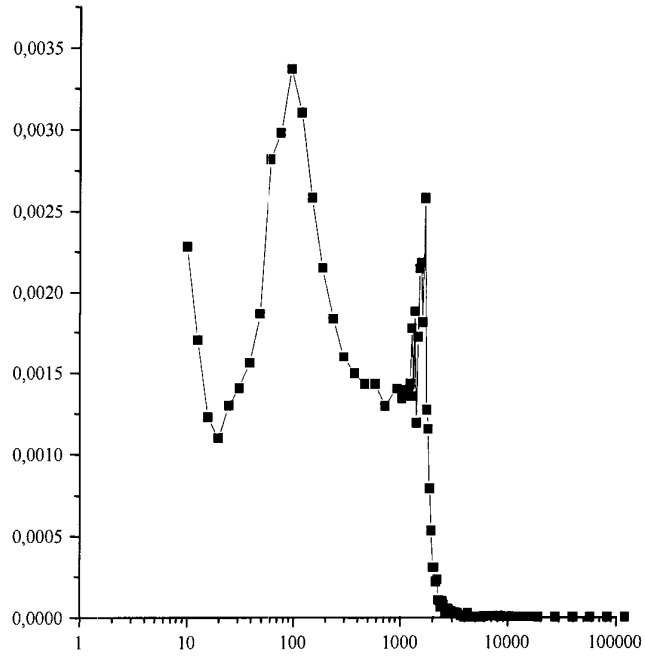
a)



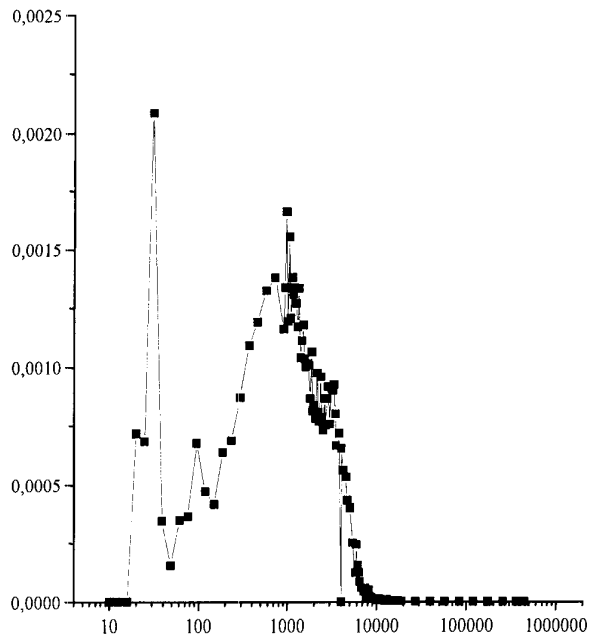
b)



c)



d)



e)

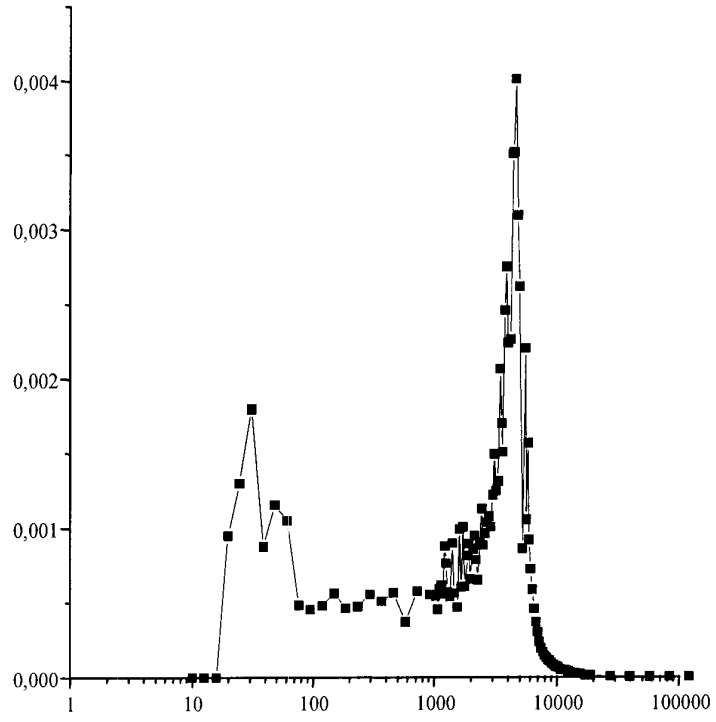
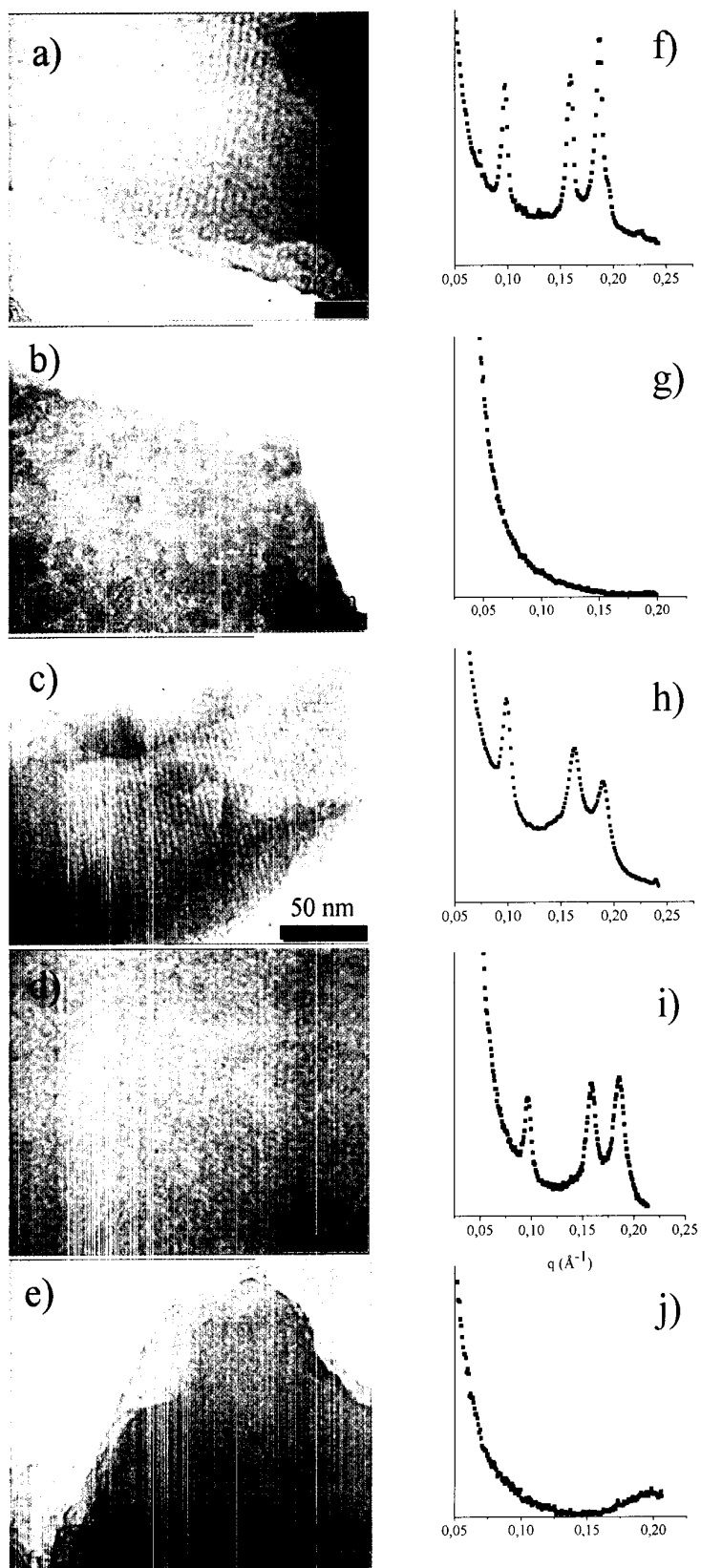


Fig. 3



6/16

Fig. 4a

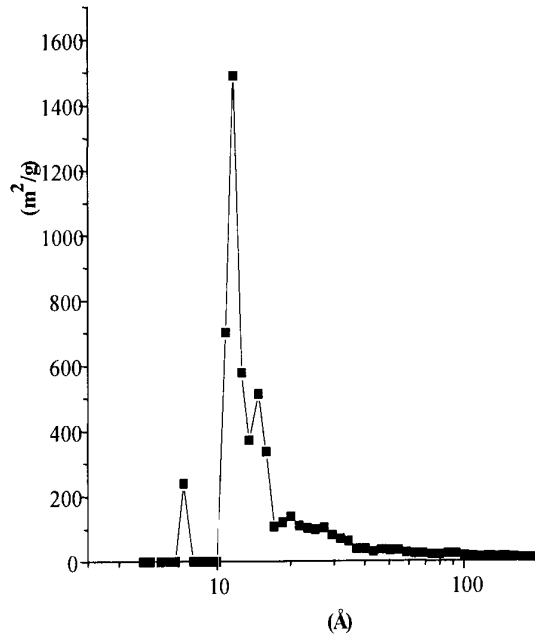


Fig. 4b

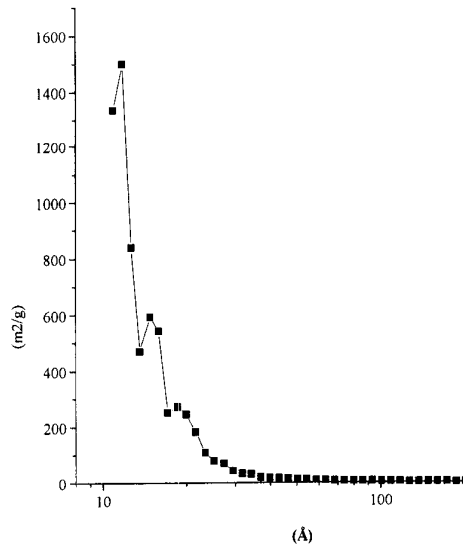


Fig. 4c

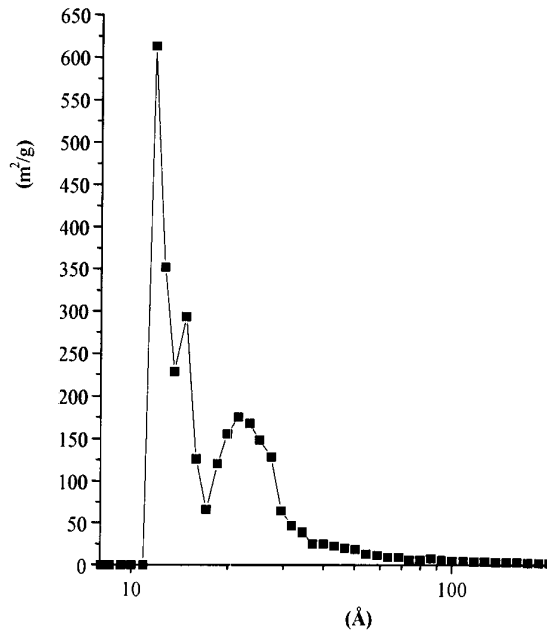
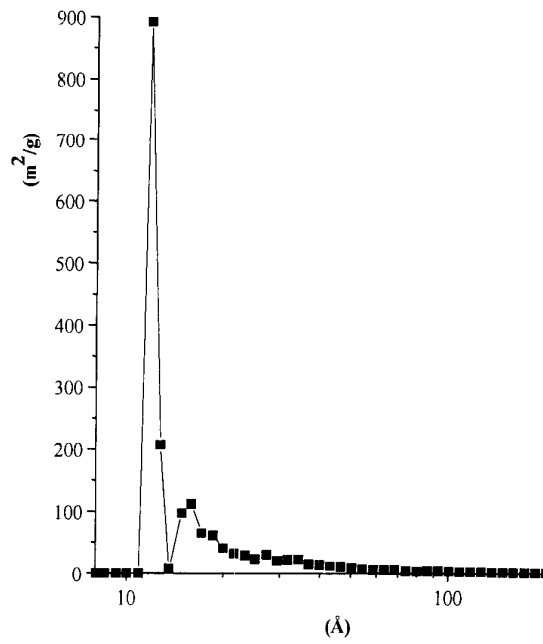
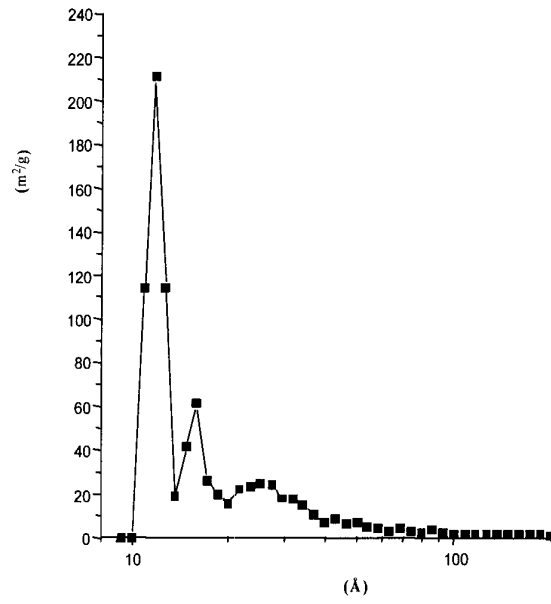


Fig. 4d



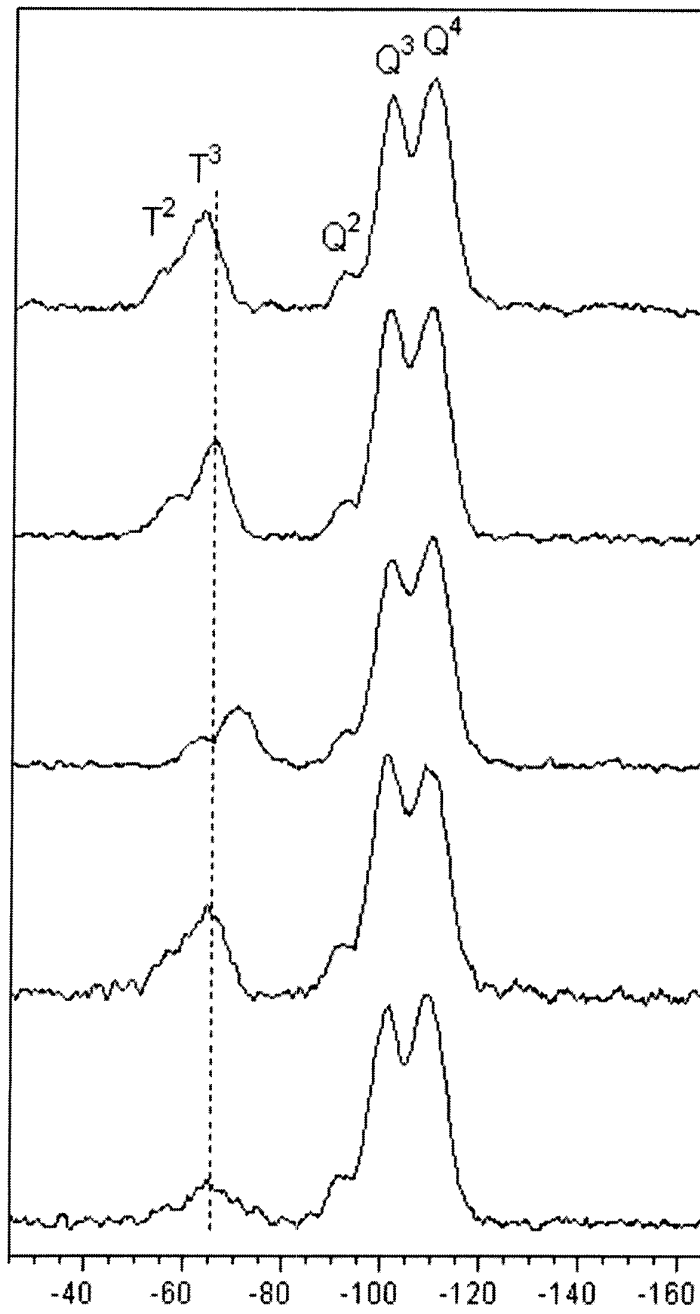
8/16

Fig. 4e



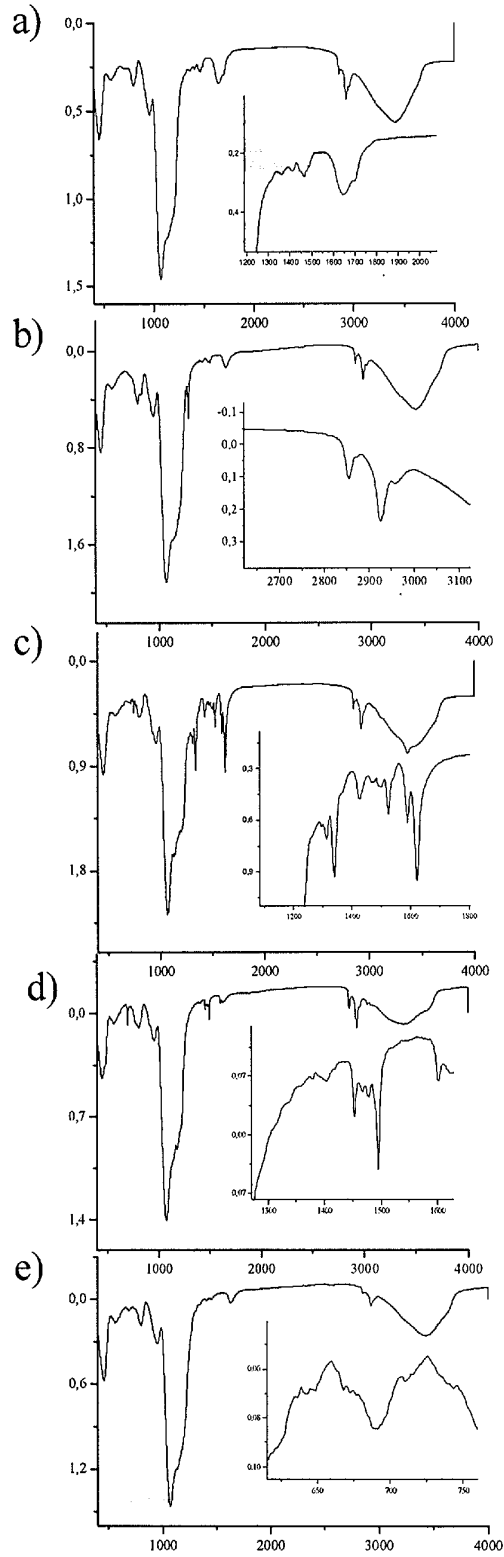
9/16

Figure 5



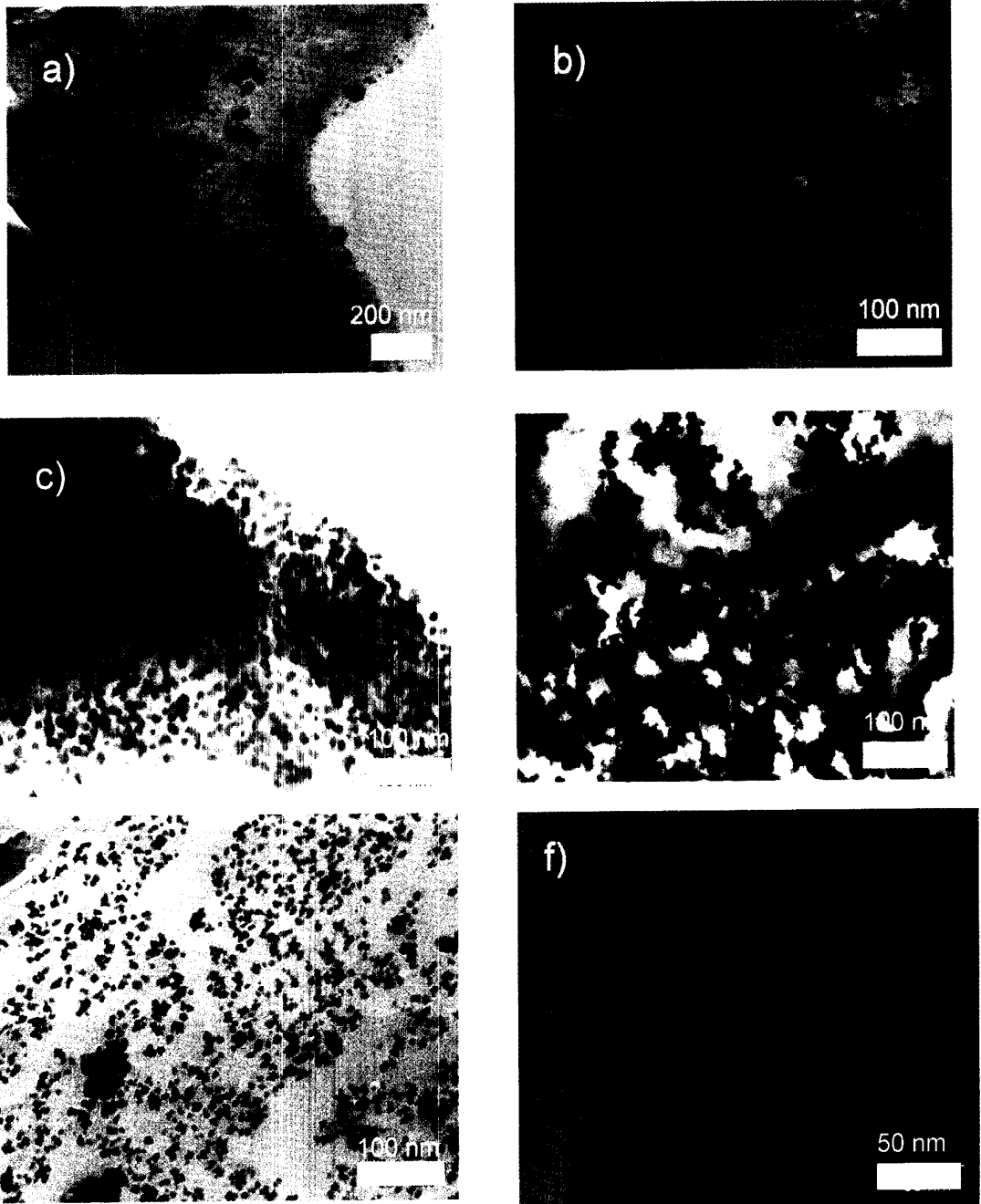
10/16

Fig. 6



11/16

Fig. 7



12/16

Fig. 8

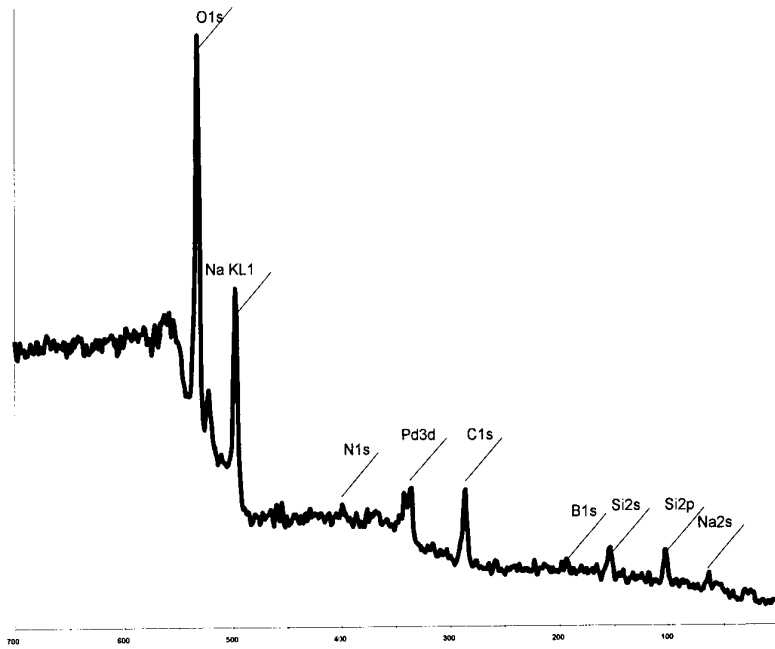


Fig. 9

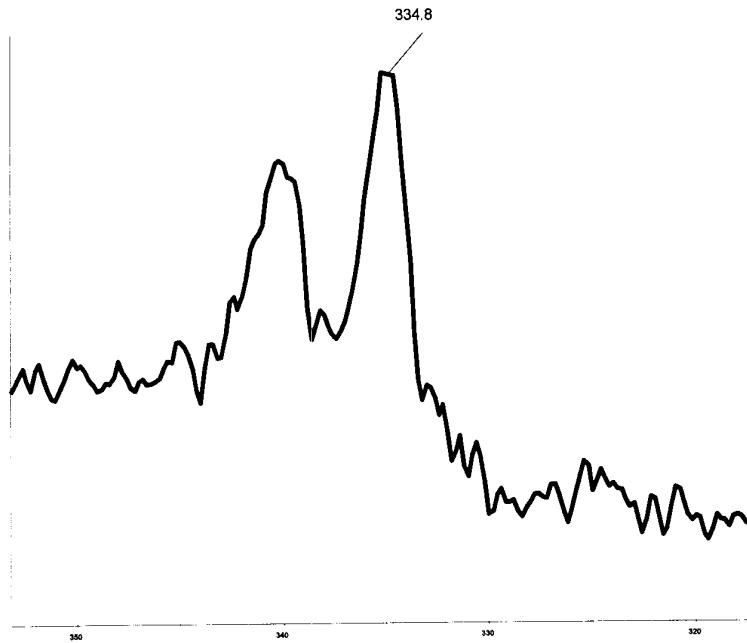


Fig. 10a

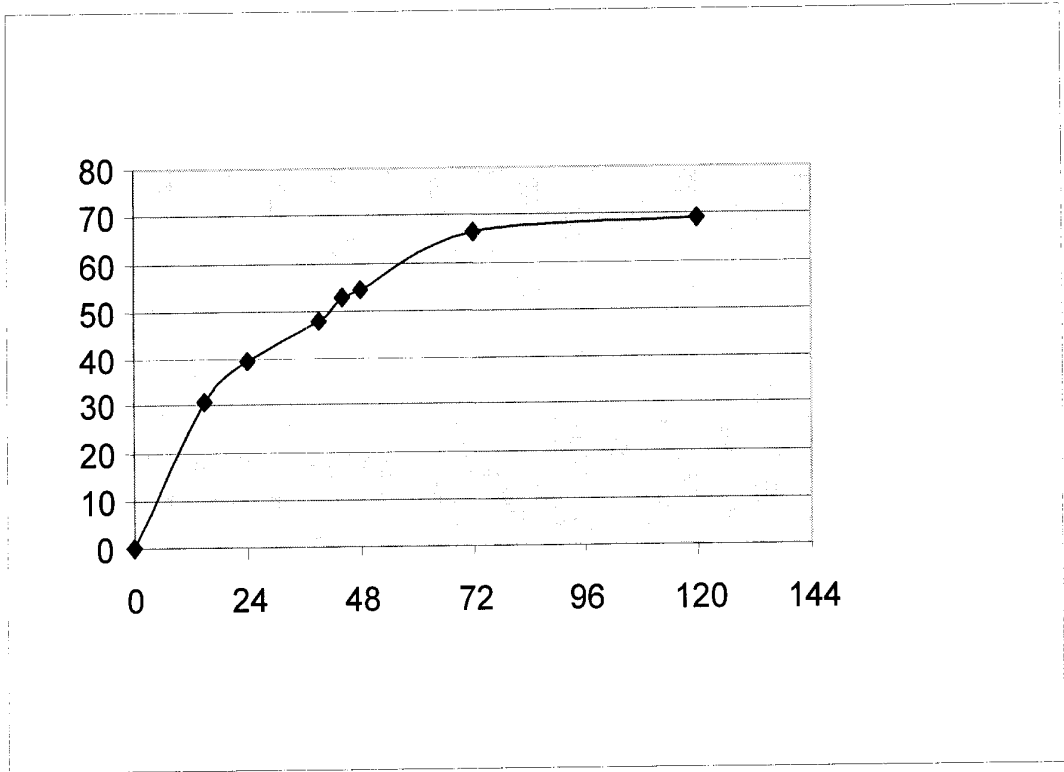
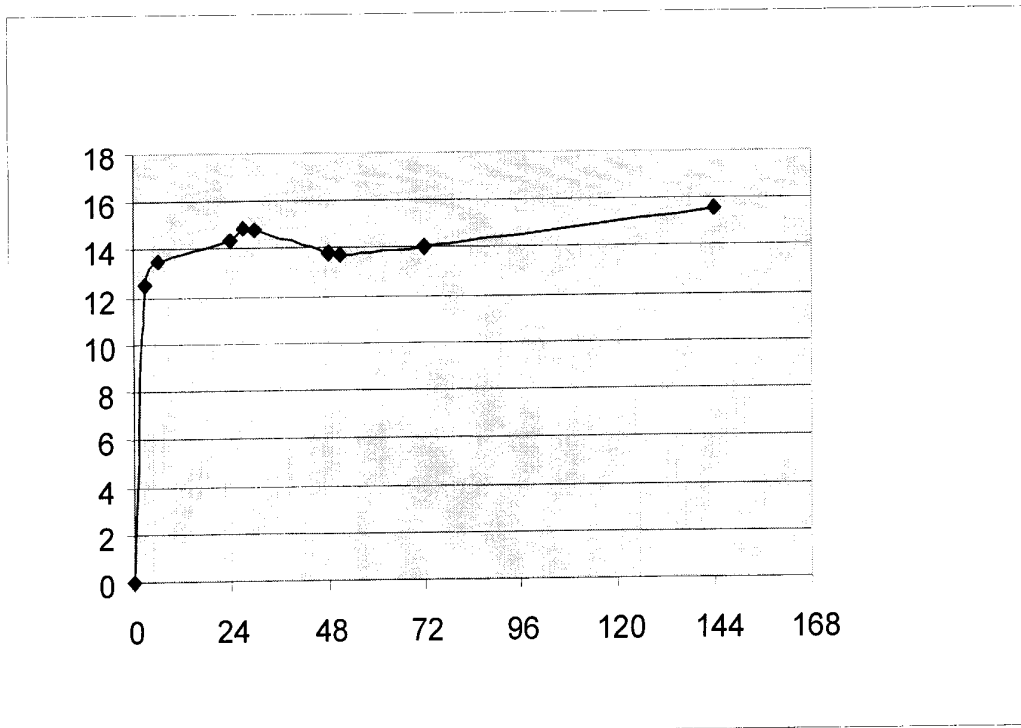


Fig. 10b



14/16

Fig. 11

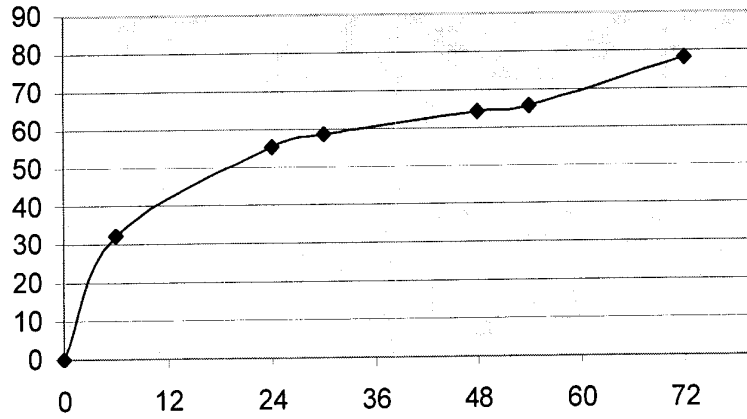
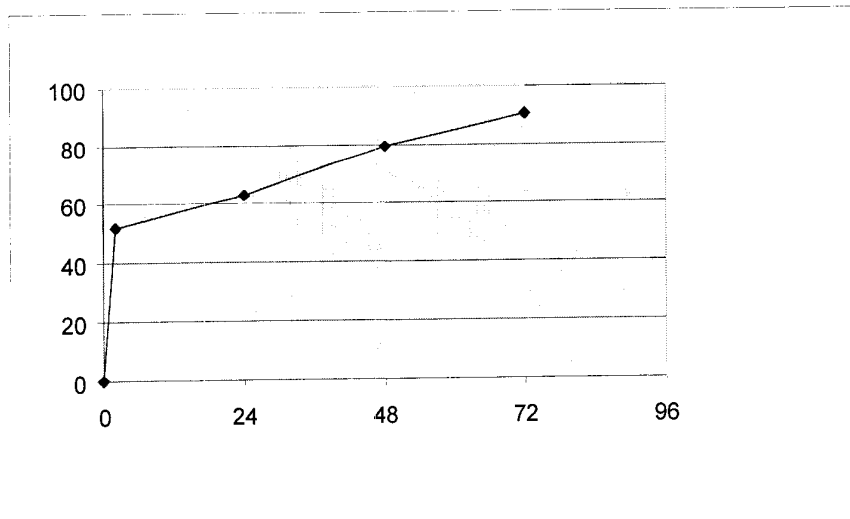


Fig. 12a



15/16

Fig. 12b

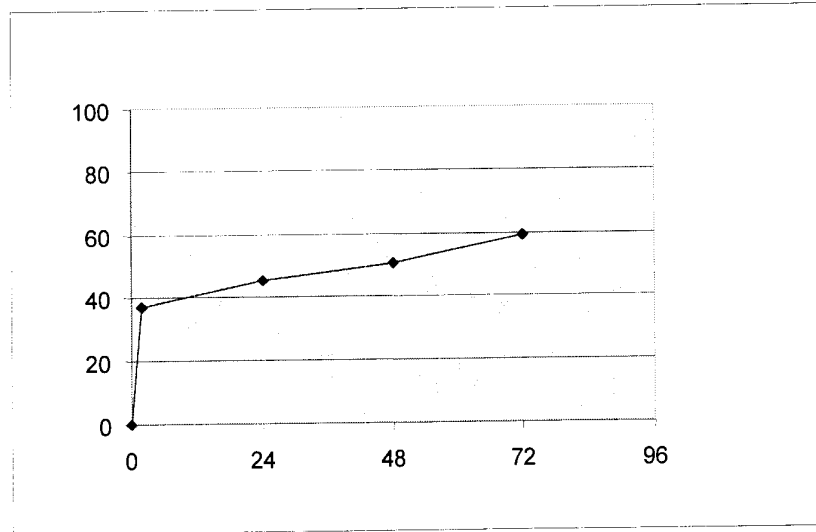
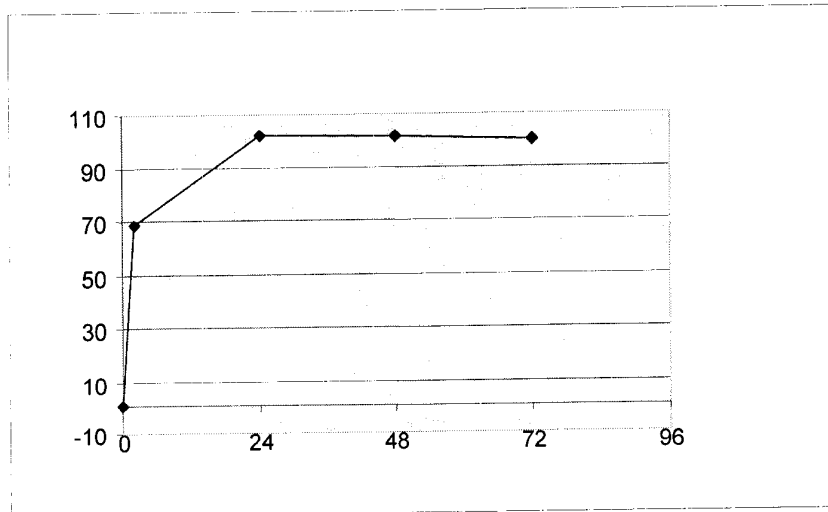


Fig. 12c



16/16

Fig. 12d

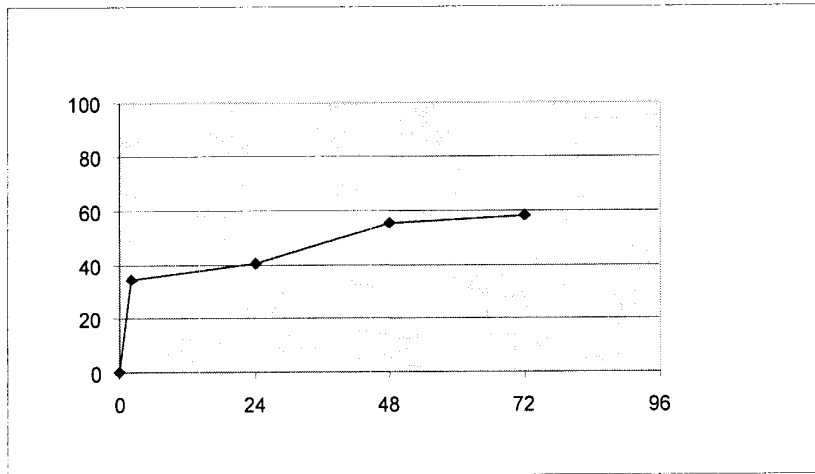
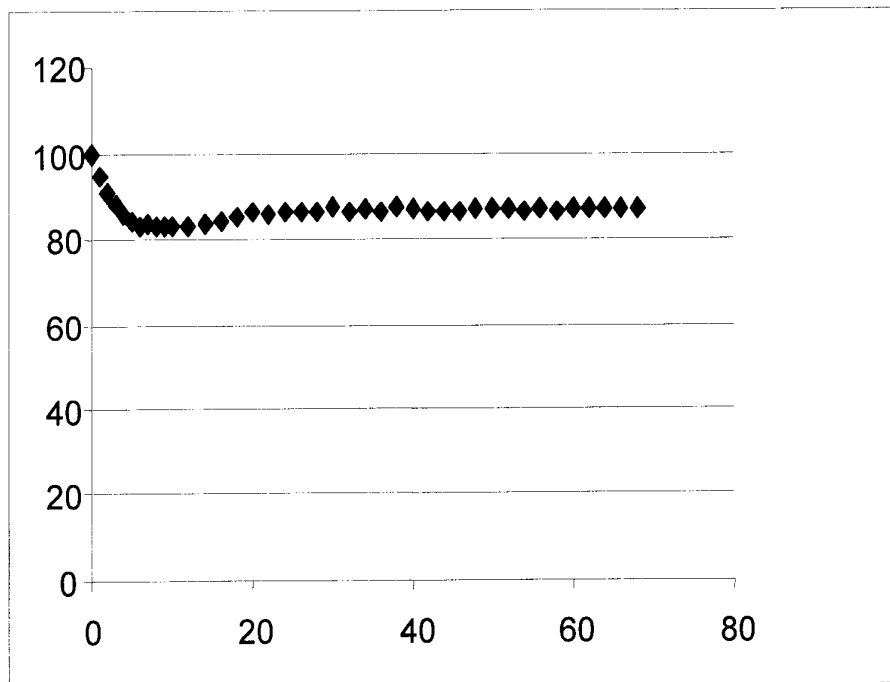


Fig. 13





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 691114
FR 0701077

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 852 947 A (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 1 octobre 2004 (2004-10-01) * revendication 11 * -----	1-8, 10-12, 15-21, 23,24	C04B35/14 C04B38/00 C04B35/622 B01J35/04 B01J37/00
A	ANTONIETI M ET AL: "SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA WITH LARGE PORES AND BIMODEL PORE SIZE DISTRIBUTION BY TEMPLATING OF POLYMER LATICES" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 10, no. 2, 22 janvier 1998 (1998-01-22), pages 154-159, XP000727863 ISSN: 0935-9648 * le document en entier * -----	1-29	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 décembre 2007		Pollio, Marco	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0701077 FA 691114**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 10-12-2007

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2852947 A	01-10-2004	WO 2004087610 A2	14-10-2004
