

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction

**2 575 484**

②1 N° d'enregistrement national :

**85 19134**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : C 09 C 1/30, 3/12 / C 01 B 33/28.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24 décembre 1985.

③0 Priorité : US, 31 décembre 1984, n° 687.852.

④2 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 4 juillet 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : ARMSTRONG WORLD IN-  
DUSTRIES, INC. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Thomas Michael Tymon, Franklin Lee Fox  
et Burt Frederick Hofferth.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Peuscet.

⑤4 Complexes silicate feuilleté-amas d'alcooxysilanes et leur procédé de préparation.

⑤7 La présente invention porte sur une matière minérale en flocc qui convient pour être utilisée comme tamis moléculaire, et qui a un espacement de base de plus d'environ 3 nm, lequel est conservé même après que la matière a été soumise à des températures élevées. Cette matière comprend un silicate feuilleté trimorphe gonflé, ledit silicate contenant au moins quelques cations interstitiels qui sont des dérivés de composés d'amas d'alcooxysilanes, hydrolytiquement stables, contenant 3 ou 4 atomes de silicium; pour la préparer, on met en contact un silicate feuilleté trimorphe gonflé, qui contient des ions interstitiels, avec un dérivé cationique, hydrolytiquement stable, d'un amas d'alcooxysilanes qui contient 3 ou 4 atomes de silicium, pour effectuer ainsi une réaction d'échange d'ions entre au moins quelques cations dérivant de l'amas d'alcooxysilanes.

FR 2 575 484 - A1

D

COMPLEXES SILICATE FEUILLETE - AMAS D'ALCOXYSILANES ET LEUR  
PROCEDE DE PREPARATION

Les tamis moléculaires sont connus pour être utilisés pour séparer les unes des autres des molécules de tailles différentes, par un procédé d'absorption sur la surface intérieure du tamis. Les zéolites sont reconnues comme étant utiles comme tamis moléculaires dans des procédés de conversion des hydrocarbures, tels que le craquage, l'hydrocraquage, l'isomérisation, l'hydroisomérisation, l'alkylation et la désalkylation d'hydrocarbures aromatiques simples. Cependant, comme le fait remarquer le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4 367 163, en raison de l'intervalle étroit des dimensions de pores critiques que l'on trouve dans ces systèmes (environ 0,3-1 nm, soit 3-10Å), l'intraspersion de molécules organiques volumineuses, ou même de taille moyenne, est impossible. Le brevet ci-dessus fait remarquer en outre qu'il a été démontré que la plupart des molécules présentes dans des liquides de charbon brut, sont trop grosses et, par conséquent, ne peuvent pas pénétrer dans les pores intercrystallins des catalyseurs zéolites classiques.

Le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4 367 123 décrit et revendique en outre une composition d'argile comprenant de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) intercalée entre les couches intermédiaires de l'argile de façon à agir comme une forme de "pilier" ou étai, séparant ainsi les couches intermédiaires d'argile. Cette argile, dans laquelle est intercalée de la silice, est indiquée comme particulièrement utile dans les types d'applications catalytiques discutées ci-dessus à propos du craquage des hydrocarbures, en raison de son large espacement de base et, en outre, parce qu'elle n'a pas tendance à s'affaisser de manière significative lorsqu'elle est soumise à des températures élevées (à cet égard, l'argile dans laquelle est intercalée de la silice est décrite comme ayant un espacement de base entre les couches de 1,21 à 1,26 nm (12,1 à 12,6 Å), lorsque les couches intermédiaires sont chauffées en profon-

deur et totalement affaissées). Cependant, le tamis moléculaire décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 367 123 présente une limitation qui est inhérente à tous les tamis moléculaires, lesquels, en fonctionnant sélectivement pour

5 "capturer" des molécules dont la dimension tombe dans un intervalle particulier, sont inefficaces sur des molécules à l'extérieur de cet intervalle de dimensions. Ainsi, il y aura toujours un besoin de tamis moléculaires qui aient des dimensions d'intercouches, ou de pores critiques, variées.

10 En outre, le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4 367 163, colonne 4, lignes 8-11, enseigne aussi l'intérêt d'utiliser des solvants organiques, non aqueux, pour gonfler d'abord l'argile, de telle sorte que lorsque le produit dans lequel de la silice est intercalée est formé, la structure

15 ouverte de l'argile soit conservée. Le brevet ci-dessus montre aussi la possibilité que la silice puisse réagir prématurément avec l'eau interstitielle dans le substrat d'argile traité, c'est-à-dire gonflé par l'eau, en formant des composés silanols qui ne sont pas fixés sur le squelette intercouches

20 de l'argile, et pourraient être éliminés du substrat d'argile.

Cependant, bien qu'il soit connu que de nombreux minéraux argileux gonflent dans des solvants polaires non aqueux tels que l'éthanol et l'acétone en logeant une à deux couches de solvant avec des espacements de base de 1,31 nm à 1,72 nm

25 (13,1 Å à 17,2 Å) (B.K.G. Theng, The Chemistry of Clay-Organic Reactions, John Wiley and Sons, 1974, p. 43), on observe un degré de gonflement beaucoup plus élevé pour la matière plongée dans l'eau. En outre, il serait avantageux d'utiliser de l'eau comme milieu de gonflement en raison d'avantages

30 évidents de prix, d'inflammabilité et de manipulation, par rapport aux solvants organiques.

La présente invention propose un tamis moléculaire ayant des espacements de base, même lorsque la matière est soumise à des températures élevées, qui sont généralement supérieurs

35 à environ 3 nm (30 Å). En outre, la matière peut, de préfé-

rence, être constitué d'un silicate feuilleté, gonflable par l'eau, et n'exige pas de matière argileuse qui soit gonflée par des solvants organiques. Ceci est réalisé par l'utilisation de composés d'insertion, hydrolytiquement stables, qui suppriment la nécessité d'un gonflement supplémentaire et les limitations de diffusion rencontrées avec d'autres matériaux argileux dispersés dans des solvants polaires. Ces avantages sont particulièrement importants lorsqu'on utilise des silicates plus fortement chargés et/ou des silicates ayant des dimensions latérales plus élevées (par exemple la fluor-hectorite, la vermiculite).

Les composés d'insertion, hydrolytiquement stables, utilisés dans la présente invention sont insérés dans les silicates gonflés, par une réaction d'échange d'ions, par laquelle ils effectuent un échange avec quelques cations interstitiels échangeables des silicates.

On prépare les suspensions minérales en floc de la présente invention, en utilisant, comme matière de départ, un matériau silicate feuilleté trimorphe, qui contient des cations échangeables interstitiels qui favorisent le gonflement. Le silicate feuilleté peut être gonflé par n'importe quel liquide polaire, bien que, pour les raisons indiquées ci-dessus, il soit, de préférence, gonflé par l'eau. Le silicate feuilleté particulièrement préféré a une charge moyenne, par unité structurale, d'environ -0,5 à environ -1, bien que d'autres matériaux silicates feuilletés puissent être utilisés. Les cations d'échange spécifiques de la matière de départ dépendront du silicate utilisé. Par exemple, si l'on utilise, comme matière de départ, un silicate gélifiable obtenu par synthèse, préparé conformément aux modes opératoires du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 239 519, les cations d'échange seront généralement des ions  $\text{Li}^+$  et/ou  $\text{Na}^+$ . On prépare ce silicate synthétique :

(a) en mettant en contact un corps essentiellement constitué de cristaux d'un mica gonflant dans l'eau, contenant des

cations interstitiels lithium et/ou sodium, ledit mica étant choisi parmi la fluorhectorite, l'hydroxylhectorite, la fluorophlogopite de bore, la phlogopite de bore hydroxylée, et des solutions solides entre celles-ci et entre celles-ci et  
5 d'autres espèces structurellement compatibles choisies parmi le talc, le fluorotalc, la polyolithionite, la fluoropolyolithionite, la phlogopite et la fluorophlogopite, avec un liquide polaire, pendant un temps suffisant pour provoquer le gonflement des cristaux, accompagné de la formation d'un  
10 gel ; et

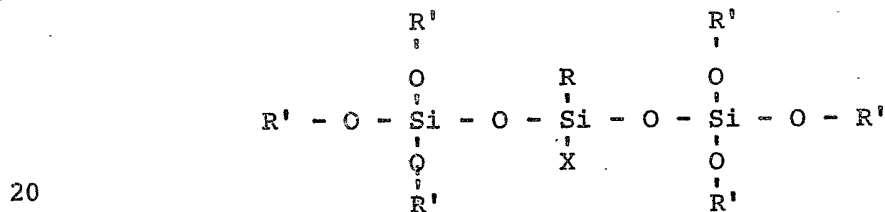
(b) à mettre en contact le gel ainsi formé avec un dérivé d'un composé d'amas d'alcoxysilanes hydrolytiquement stable contenant 3 ou 4 atomes de silicium, pour effectuer ainsi une réaction d'échange d'ions entre au moins quelques  
15 cations lithium et/ou sodium et au moins quelques cations provenant de l'amas d'alcoxysilanes. On préfère les cristaux de fluorhectorite. Le liquide polaire est, de préférence, l'eau.

Si l'on utilise une dispersion de vermiculite naturelle, telle que celle préparée conformément au brevet des Etats  
20 Unis d'Amérique n° 3 325 340, les cations d'échange comprendront généralement des cations alkylammonium, la forme cationique d'acides aminés et/ou  $\text{Li}^+$  (cations indiqués dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 325 340). Le silicate, qu'il soit d'origine synthétique ou naturelle, aura  
25 généralement des morphologies qui sont représentées par des écailles fines, qui sont généralement des disques, des bandes et/ou des rubans. Le terme "trimorphe" est utilisé, dans la description et dans les revendications, pour désigner un silicate feuilleté qui est composé de motifs de couches  
30 tétraédrique, octaédrique et tétraédrique. L'expression "charge par unité structurale" désigne, dans la description et dans les revendications, une densité de charge moyenne telle que spécifiée par G. Lagaly et A. Weiss, "Determination of Layer Charge in Mica - Type Layer Silicates", Proceedings of International Clay Conference, 61-80 (1969) et par G. Lagaly,  
35 "Characterization of Clays by Organic Compounds", Clay

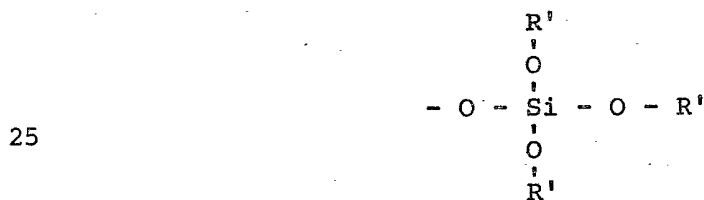
Minerals, 16, 1-21 (1981).

Le silicate de départ peut être préparé conformément aux modes opératoires indiqués ci-dessus des brevets des Etats Unis d'Amérique n° 4 239 519 ; 3 325 340 ; ou 3 434 917, ou  
 5 par d'autres procédés qui conduisent à des matières feuilletées dissociées avec des densités de charge dans les intervalles désirés. En outre, on peut utiliser, dans cette invention, des silicates feuilletés naturels autres que la vermiculite.

Des composés appropriés qui donnent lieu à un échange  
 10 d'ions avec les silicates feuilletés décrits ci-dessus sont les dérivés cationiques, hydrolytiquement stables, de composés d'amas ou agglomérats d'alcoxysilanes qui contiennent 3 ou 4 atomes de silicium. Aux fins de la présente description et des revendications, l'expression "composés d'amas d'alcoxysilanes"  
 15 désigne des composés répondant à la formule générale :



dans laquelle X est -OH, -R", ou



dans laquelle R est l'hydrogène, un groupe alkyle, alcényle aryle ou aralkyle, et chacun des groupes R' et le groupe R" sont choisis indépendamment parmi les groupes alkyle, alcényle, aryle et  
 30 aralkyle, sous réserve qu'au moins une majorité des radicaux R' soit constituée par des groupes alkyle stériquement encombrés, ayant au moins 3 atomes de carbone.

Dans la formule ci-dessus, les groupes préférés pour R' et R" sont les groupes alkyle ou alcényle ayant environ 1  
 35 à environ 24 atomes de carbone, ou des groupes aryle ou

aralkyle ayant environ 6 à environ 24 atomes de carbone. On préfère qu'au moins une majorité parmi les groupes R' et le groupe R" soit constituée par des groupes alkyle stériquement encombrés ayant environ 3 à environ 24 atomes de carbone ;

5 mieux encore, tous les groupes R' et le groupe R" sont des groupes alkyle stériquement encombrés ayant environ 4 à environ 12 atomes de carbone. Des groupes alkyle stériquement encombrés sont définis comme des radicaux alkyle qui contribuent à la stabilité de la molécule à l'hydrolyse, c'est-à-

10 dire qui inhibent la réaction de l'eau avec les liaisons silicium-oxygène ou carbone-oxygène de la molécule. Comme exemples de radicaux alkyle stériquement encombrés préférés, on citera des radicaux alkyle primaire non linéaire ayant une chaîne latérale en position bêta d'au moins deux atomes de

15 carbone, des radicaux alkyle secondaire et des radicaux alkyle tertiaire. Des groupes particulièrement préférés sont les groupes sec-butyle, isobutyle, éthyl-2 butyle, éthyl-2 pentyle, éthyl-3 pentyle, éthyl-2 hexyle, éthyl-3 hexyle, diméthyl -2,4 pentyle-3, et similaires.

20 Dans la formule ci-dessus, R est, de préférence, un hydrogène, un groupe alkyle ou alcényle ayant environ 1 à environ 18 atomes de carbone, ou un groupe aryle ou aralkyle ayant environ 6 à environ 24 atomes de carbone. On préfère que R soit l'hydrogène ou un groupe alkyle ou alcényle ayant environ

25 1 à environ 8 atomes de carbone, ou un groupe aryle ou aralkyle ayant environ 6 à environ 14 atomes de carbone.

L'expression "dérivé cationique" ou "converti en dérivé cationique" est utilisée dans la description et les revendications pour indiquer que le centre des activités cationiques se situe sur l'un des groupes R, R' ou R". D'une manière

30 générale, le centre de l'activité cationique est sous la forme d'un groupe ammonium quaternaire ou d'un autre groupe azoté, soufré ou phosphoré qui est positivement chargé ou qui peut être converti en un groupe positivement chargé par

35 l'addition de composés donneurs de protons.

Ces composés d'amas d'alcoxysilanes sont préparés par les modes opératoires décrits dans les brevets des Etats Unis d'Amérique n° 3 965 135 ; 3 965 136 ; et 4 086 260, et, en outre, le groupe R, R' ou R" choisi peut être converti en son dérivé cationique par des modes opératoires qui sont bien connus dans la technique.

On prépare les suspensions minérales en floc de la présente invention, par exemple, en faisant réagir, généralement avec agitation, un gel de silicate approprié avec une source de cations d'échange provenant de composés d'amas d'alcoxysilanes tels que définis ci-dessus, pour effectuer un échange d'ions entre les cations de l'amas d'alcoxysilanes et les cations interstitiels du gel de silicate pour former des particules complexées macrofloculées échangées. Comme les divers cations d'échange donneront des complexes floculés présentant des propriétés physiques différentes, et, en particulier, des espacements de base différents, le cation spécifique sera choisi par celui qui mettra cette invention en pratique sur la base de l'utilisation finale désirée.

La quantité de composés d'amas de silicates cationiques qui sont échangés avec les cations interstitiels du silicate et, par suite, intercalés dans les couches intermédiaires tétraédrique, octaédrique et tétraédrique du silicate, sera une quantité au moins suffisante pour conserver l'espacement de base dilaté nécessaire, de telle sorte que la matière puisse jouer convenablement son rôle de tamis moléculaire.

L'exemple suivant est donné à titre d'illustration seulement; et n'est pas limitatif.

#### Exemple

On ajoute 0,5 g de chlorure de 3-[bis(tri-sec-butoxy-siloxy)méthyl-siloxy]propyldiméthyl benzyl ammonium à 7 g d'eau désionisée, et on y ajoute ensuite une quantité d'éthanol suffisante (3 g) pour donner une solution limpide. On ajoute cette solution à 25 g d'une dispersion à 2 % de fluorhectorite de lithium. Il se produit une floculation immédiate, indiquant

ainsi qu'il s'est produit une réaction d'échange d'ions. Au bout de 30 minutes, on ajoute un supplément d'eau désionisée et on cisaille le mélange dans un mélangeur Waring, pendant 30 secondes, pour réduire la taille du floc afin d'aider à la  
5 préparation de particules orientées pour la diffraction des rayons X. Le floc obtenu a une densité inférieure à celle de l'eau, et il est écrémé de la surface et lavé avec un mélange éthanol/eau 30/70. On dépose le floc sur une lame de verre  
10 d'une manière qui favorise une orientation préférée et on le sèche à l'air pour former une pellicule. En utilisant un diffractomètre "Phillips APD3600" avec la radiation K du cuivre, on obtient un diagramme de diffraction des rayons X qui indique qu'on a préparé un composé d'insertion d'amas de silicates  
15 ayant un espacement de base de 3,58 nm (35,8 Å), ce qui indique que le produit convient pour l'utilisation comme tamis moléculaire. On chauffe alors la pellicule à 510°C pendant 16 heures. On obtient à nouveau un diagramme de diffraction des rayons X qui indique qu'un espacement de base de 3,05 nm (30,5 Å) a été conservé.

REVENDEICATIONS

1. Matière minérale en floc caractérisée par le fait qu'elle comprend un silicate feuilleté trimorphe gonflé, ledit silicate contenant au moins quelques cations intersti-  
5 tiels qui sont des dérivés de composés d'amas d'alcoxysilanes, hydrolytiquement stables, contenant 3 ou 4 atomes de silicium.

2. Procédé de préparation d'une matière minérale en floc telle que définie à la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il consiste à mettre en contact un silicate feuilleté  
10 trimorphe gonflé, qui contient des ions interstitiels, avec un dérivé cationique, hydrolytiquement stable, d'un amas d'alcoxysilanes qui contient 3 ou 4 atomes de silicium, pour effectuer ainsi une réaction d'échange d'ions entre au moins quelques ions interstitiels échangeables et au moins quelques  
15 cations dérivant de l'amas d'alcoxysilanes.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on a fait gonfler le silicate dans de l'eau.

4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise un silicate feuilleté ayant une charge  
20 moyenne par unité structurale qui va d'environ -0,5 à environ -1.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on utilise un silicate feuilleté qui est un silicate gélifiable synthétique, les ions interstitiels étant des ions  
25  $\text{Li}^+$  et/ou  $\text{Na}^+$ .

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait qu'on prépare le silicate synthétique :

(1) en mettant en contact un corps essentiellement constitué de cristaux d'un mica gonflant dans l'eau, contenant des  
30 cations interstitiels lithium et/ou sodium, ledit mica étant choisi parmi la fluorhectorite, l'hydroxylhectorite, la fluorophlogopite de bore, la phlogopite de bore hydroxylée, et des solutions solides entre celles-ci et entre celles-ci et d'autres espèces structurellement compatibles choisies parmi le  
35 talc, le fluorotalc, la polyolithionite, la fluoropolyolithionite,

la phlogopite et la fluorophlogopite, avec un liquide polaire, pendant un temps suffisant pour provoquer le gonflement des cristaux, accompagné de la formation d'un gel ; et

(2) à mettre en contact le gel ainsi formé avec un  
5 dérivé d'un composé d'amas d'alcoxysilanes hydrolytiquement stable contenant 3 ou 4 atomes de silicium, pour effectuer ainsi une réaction d'échange d'ions entre au moins quelques cations lithium et/ou sodium et au moins quelques cations provenant de l'amas d'alcoxysilanes.

10 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme cristaux, des cristaux de fluorohectorite.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé par le fait que l'on utilise de l'eau, comme  
15 liquide polaire.

9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on utilise un silicate d'origine naturelle.

10. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme silicate, de la vermiculite, les  
20 ions interstitiels étant des cations alkylammonium, la forme cationique d'acides aminés et/ou  $\text{Li}^+$ .

11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise un amas d'alcoxysilane qui contient trois atomes de silicium.

25 12. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on utilise un amas d'alcoxysilane qui contient quatre atomes de silicium.