

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 052**

21 Número de solicitud: 201400474

51 Int. Cl.:

C01B 33/18

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22

Fecha de presentación:

12.06.2014

43

Fecha de publicación de la solicitud:

15.12.2015

Fecha de la concesión:

03.05.2016

45

Fecha de publicación de la concesión:

10.05.2016

73

Titular/es:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.0%)

Carretera San Vicente del Raspeig s/n

03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

72

Inventor/es:

GARCÍA AGUILAR , Jaime ;

BERENGUER MURCIA, Ángel y

CAZORLA AMORÓS, Diego

54

Título: Procedimiento de preparación de rellenos de sílice que evita el encogimiento de éste mediante el depósito previo de una película delgada de sílice

57

Resumen:

Se describe el procedimiento de preparación de rellenos de sílice con estructura jerárquica (micro, meso y/o macroporosa) en el interior de diferentes soportes (monolitos de cordierita tipo panal de abeja, conducciones de acero inoxidable, tubos de vidrio y capilares de sílice fundida) de diferentes diámetros (entre 0.25 y 7.28 mm) evitando totalmente el encogimiento de los mismos y mejorando sus propiedades. Todo ello depositando previamente a la síntesis del relleno de sílice una película delgada de sílice. Modificando dicha película delgada (microporosa o mesoporosa) se modifican las propiedades del relleno, obteniéndose unos resultados muy satisfactorios en el caso de la película delgada mesoporosa en todos los soportes estudiados.

ES 2 554 052 B2

PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE RELLENOS DE SÍLICE QUE EVITA EL ENCOGIMIENTO DE ÉSTE MEDIANTE EL DEPÓSITO PREVIO DE UNA PELÍCULA DELGADA DE SÍLICE

5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de rellenos de sílice que evita el encogimiento de éste mediante el depósito previo de una película delgada de sílice.

10

CAMPO DE LA INVENCION

Procedimiento para la preparación de rellenos de sílice con estructura jerárquica, vía un método sol-gel, en el interior de diferentes soportes evitando el encogimiento de la sílice mediante el depósito previo de una película delgada de sílice.

15

Esta invención está enfocada al procedimiento de modificación de diversos materiales (tubos de vidrio, monolitos de cordierita, conducciones de acero y capilares de sílice fundida) mediante la síntesis en su interior de rellenos de sílice porosa cuya aplicación abarca un gran abanico de campos científicos (desarrollo de columnas cromatográficas, avances en el reactores catalíticos,...).

20

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

25

Desde la primera síntesis de una sílice mesoporosa en el año 1971 [Vanderpool C, Ritsko J, Chiola V. Process for producing low-bulk density silica. US Pat 3,556,725 1971] poco a poco ha ido creciendo el interés en este sólido, al igual que las aplicaciones en las que se ha podido implementar. La sílice mesoporosa es un compuesto inorgánico basado en óxido de silicio que por las condiciones de síntesis en las que se ha llevado a cabo, presenta un tipo de porosidad centrada en el intervalo de los mesoporos (tamaño de poro entre 2 y

30

50 nm). La principal ruta de síntesis de este tipo de materiales es mediante el proceso sol-gel, que consiste en la hidrólisis controlada de diferentes precursores de silicio, como alcóxidos o alcoholatos de silicio (tetraetilortosilicato, TEOS, o tetrametilortosilicato, TMOS), en un medio ácido o básico para catalizar la hidrólisis de los compuestos. La disolución de síntesis se mantiene a una temperatura constante y relativamente baja (entre 25 y 50°C en función de la síntesis) para producir el envejecimiento del sol y obtener el gel. Posteriormente, se somete a un tratamiento térmico para producir la precipitación de la sílice. Para finalizar, el sólido obtenido es lavado y calcinado para eliminar el agente porógeno utilizado [Brinker CJ, Scherer G. "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Elsevier 1990].

Para que se formen los poros en la sílice es necesaria la incorporación de agentes porógenos a la disolución de síntesis. Los principales compuestos que se han utilizado y se siguen utilizando para producir la porosidad son los surfactantes. Actualmente existe una gran variedad de surfactantes disponibles en el mercado. Los surfactantes más utilizados para la síntesis de sílice mesoporosa son los surfactantes de tipo iónico o neutro (por ejemplo, bromuro de hexadeciltrimetilamonio o copolímero de tres bloques como el Pluronic® F127, respectivamente) y en función del tipo de surfactante empleado se pueden obtener diferentes tipos de estructuras mesoporosas. En la bibliografía podemos encontrar una gran variedad de síntesis que no solo utilizan surfactantes de distinta naturaleza, sino también, diversas proporciones de surfactantes y precursores de silicio. Esta gran variedad de sílices mesoporosas ha dado lugar a clasificaciones de las mismas en agrupaciones familiares como las MCM-X (*Mobile Crystalline Materials*), principalmente sintetizadas a partir de surfactantes de tipo iónico, o las SBA-X(*Santa Barbara Amorphous*), utilizando surfactante neutros como agentes porógenos [Yanagisawa T, Shimizu T. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. Bull Chem Soc Jpn 1990] [Huo Q, Margolese D, Stucky G. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. Chem Mater 1996;

4756:1147–60] [Zhao D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. Science 1998; 279:548–52].

De forma adicional al agente porógeno utilizado para la síntesis de cada sílice mesoporosa, existe otro tipo de surfactantes de cadena polimérica más larga, como la gama de polietilenglicoles (PEG), que preferencialmente producen macroporos en la sílice sintetizada. El uso de los surfactantes comentados combinado con la síntesis de la sílice puede producir en algunos casos sólidos con una estructura jerárquica, en los cuales no solo se puede controlar la mesoporosidad si no también la macroporosidad del relleno sintetizado. Este tipo de materiales son muy atractivos para diversas áreas científicas debido al papel que juegan los diferentes tipos de poros en los diversos procesos que se puedan dar en el interior de los rellenos en función de la aplicación final [Sachse A, Galarneau A, Fajula F, Di Renzo F, Creux P, Coq B. Functional silica monoliths with hierarchical uniform porosity as continuous flow catalytic reactors. Microporous Mesoporous Mater 2011;140:58–68].

La combinación de los procesos de hidrólisis totalmente controlada mediante la síntesis sol-gel y la incorporación de agentes porógenos como surfactantes también ha dado lugar a otro tipo de materiales de sílice en forma de películas delgadas. Este proceso se conoce como EISA (*Evaporation-Induced Self-Assembly*) y mediante esta técnica de síntesis se pueden obtener películas delgadas (de una o varias láminas de espesor) de diversos materiales (sílice, titania,...). Para ello se hace reaccionar un precursor de sílice o titania (normalmente alcóxidos o haluros) en un medio alcohólico, con una concentración determinada de catalizador (ácido/básico) y con una concentración relativamente baja de agente porógeno. Durante el proceso lento de secado en humedad controlada la concentración de surfactante va aumentando hasta alcanzar la concentración micelar crítica necesaria para la formación de diversas estructuras micelares que sirven como plantilla para generar por ejemplo una película delgada mesoporosa [Innocenzi P, Malfatti L, Kidchob T, Falcaro P. Order-Disorder in Self-Assembled Mesostructured Silica Films: A Concepts Review. Chem Mater 2009;21:2555–64].

El éxito de las sílices mesoporosas tanto en forma de relleno, polvo o película delgada radica principalmente en la sencillez de la síntesis, en la variedad de materiales que se pueden sintetizar y en sus propiedades físico-químicas (porosidad organizada, elevada área superficial, química superficial modulable, morfología de los mesoporos...), por lo que ya hay aplicaciones en las que ha demostrado ser un material idóneo. Entre las principales aplicaciones en las que destaca y ya ha sido aplicado, podemos mencionar [Giraldo LF, López BL, Pérez L, Urrego S, Sierra L, Mesa M. Mesoporous Silica Applications.

10 Macromol Symp 2007;258:129–41]:

- Fase estacionaria de las columnas cromatográficas de HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*. Las sílices mesoporosas son unos materiales muy interesantes como fase estacionaria en las columnas de HPLC debido a su elevada área superficial, al tamaño de poro y a la versatilidad de química superficial que presentan, la posibilidad de tratamientos químicos para activar la superficie, etc...[Svec F, Tennikova T, Deyl Z. "Monolithic materials: preparation, properties and applications". Journal of Chromatography Library Vol. 67, Elsevier 2003]. Modificando, entre otras, las características mencionadas se han desarrollado una gran variedad de columnas cromatográficas de HPLC basadas en sílice con estructura jerárquica que presentan buenas propiedades cromatográficas (selectividad, tiempos de retención, número de platos teóricos...) [Holloway R. Monolithic silica column. US Pat 6,210,570 2001].

- Soporte para la inmovilización de moléculas bioactivas, la inmovilización de este tipo de moléculas, como enzimas o medicamentos, es una estrategia que persigue aumentar la estabilidad, selectividad y actividad de la biomolécula en el momento de ser liberada. Para ello se aprovechan las propiedades adsorbentes de las sílices mesoporosas (área superficial, tamaño de poro y química superficial) para adsorberlas y dispersarlas sobre la superficie [Mateo C, Palomo JM, Fernandez-Lorente G, Guisan JM, Fernandez-Lafuente R. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques. Enzyme Microb Technol 2007;40:1451–63].

- Catalizadores y/o soporte de catalizadores, en la bibliografía se pueden encontrar una gran cantidad de artículos científicos en los cuales emplean sílices mesoporosas como catalizadores o como soporte de catalizadores. Gracias a su elevada área superficial se pueden conseguir elevadas dispersiones de metales y otros materiales sobre su superficie obteniendo buenos resultados catalíticos en la mayoría de los procesos estudiados [Luque R, Balu A, Campelo J, Gracia M. Catalytic applications of mesoporous silica-based materials. *Catalysis* 2012;24:253–80].
- Otras aplicaciones donde también son importantes las sílices mesoporosas son: refuerzos de polímeros o como agente director de la estructura para la formación de otros materiales, entre otras [Giraldo LF, López BL, Pérez L, Urrego S, Sierra L, Mesa M. Mesoporous Silica Applications. *Macromol Symp* 2007;258:129–41].
- Como se ha comentado anteriormente, la mayoría de las sílices mesoporosas se sintetizan mediante el método sol-gel a partir de un precursor de silicio y de agentes porógenos tales como surfactantes del tipo iónico o neutro. Existen varios problemas inherentes a la síntesis que dificultan la implantación de este material en aplicaciones. El principal de ellos es la contracción de la sílice debido a determinados procesos que se dan a lo largo de la síntesis; el envejecimiento del sol para formar el gel de sílice, el intercambio del disolvente durante la hidrólisis catalítica del alcóxido y la evaporación del disolvente y/o agente porógeno durante la etapa del secado y/o calcinación de la sílice mesoporosa [Yang H, Shi Q, Tian B, Xie S, Zhang F. A fast way for preparing crack-free mesostructured silica monolith. *Chem Mater* 2003:536–41] [Daniel C, Vitillo JG, Fasano G, Guerra G. Aerogels and polymorphism of isotactic poly(4-methyl-pentene-1). *ACS Appl Mater Interfaces* 2011;3:969–77]. El fenómeno del encogimiento de la sílice mesoporosa repercute negativamente en las propiedades de la sílice. Este efecto toma mayor importancia cuando se desea introducir de forma estable la sílice mesoporosa en forma de relleno en el interior de un material. Este caso es de vital importancia para la producción de columnas cromatográficas y de reactores catalíticos (por ejemplo en forma de monolito de cordierita tipo panal de abeja).

Ante este problema se han desarrollado diversos métodos que intentan disminuir el encogimiento de la sílice mesoporosa durante el proceso de síntesis. Entre todos los encontrados en la bibliografía podemos destacar:

- Una de las primeras alternativas que se plantearon para reducir el encogimiento de las sílices mesoporosas durante la síntesis de las mismas fue la combinación de materiales híbridos entre sólidos inorgánicos (sílices mesoporosas en este caso) y polímeros orgánicos [Novak BM. Hybrid Nanocomposite Materials-between inorganic glasses and organic polymers. Adv Mater 1993;5:422–33]. Mediante este procedimiento el polímero formado mejora las propiedades de la estructura de la sílice mesoporosa quedando entrecruzado y evita el encogimiento de la misma [Novak BM. Hybrid Nanocomposite Materials-between inorganic glasses and organic polymers. Adv Mater 1993;5:422–33] [Guowang X, Yuanhong S. Preparation method of organic-inorganic hybridized monolithic column. CN103170161 2011] [Noisser T, Reichenauer G, Hüsing N. In Situ Modification of the Silica Backbone leading to Highly Porous Monolithic Hybrid Organic–Inorganic Materials via Ambient Pressure Drying. ACS Appl Mater Interfaces 2013;6:1025–915].
- Otra estrategia seguida por el grupo de investigadores dirigidos por Nobuo Tanaka fue la incorporación de otro tipo de precursores de sílice durante la síntesis de los rellenos de sílice en capilares de sílice fundida de diámetro máximo de 250 μm . Para intentar solucionar el problema del encogimiento de los rellenos de sílice se procedía a la combinación del TMOS y del metiltrimetoxisilicato (MTMS) para así evitar totalmente el encogimiento de los rellenos, además de someter al soporte a un tratamiento con una disolución concentrada de NaOH. [Hara T, Makino S, Watanabe Y, Ikegami T, Cabrera K, Smarsly B, et al. The performance of hybrid monolithic silica capillary columns prepared by changing feed ratios of tetramethoxysilane and methyltrimethoxysilane. J Chromatogr A 2010;1217:89–98] [Svec F, Tennikova T, Deyl Z. "Monolithic materials: preparation, properties and applications". Journal of Chromatography Library, Vol. 67, Elsevier 2003].
- Una alternativa propuesta por Nicholas Leventis y colaboradores en 2008, fue la adición de moléculas orgánicas como el 1,3,5-trimetilbenceno (TMB) que no

interaccionaran de forma directa con los precursores de sílice. [Leventis N, Mulik S, Wang X, Dass A, Patil VU, Sotiriou-Leventis C, et al. Polymer nano-encapsulation of templated mesoporous silica monoliths with improved mechanical properties. J Non Cryst Solids 2008;354:632–44].

- 5 - De forma paralela a la modificación de la síntesis de la sílice mesoporosa como relleno se pueden utilizar otras variaciones. Como se ha comentado anteriormente durante el secado y/o calcinación del relleno con un tratamiento térmico en aire también se puede reducir el encogimiento. Por lo que se han desarrollado diversas alternativas al secado y/o calcinación con un tratamiento
- 10 térmico. Una de ellas es la extracción con disolvente del surfactante, como por ejemplo con acetonitrilo o tetrahidrofurano, en un sistema Soxhlet durante un periodo de tiempo relativamente elevado (1 o 2 días) para sustituir la etapa de calcinación [Leventis N, Mulik S, Wang X, Dass A, Patil VU, Sotiriou-Leventis C, et al. Polymer nano-encapsulation of templated mesoporous silica monoliths
- 15 with improved mechanical properties. J Non Cryst Solids 2008;354:632–44]. Otra posibilidad es secar con CO₂ supercrítico el disolvente que queda ocluido en el material para evitar el tratamiento de secado en aire a temperaturas en torno a 80-100°C [Daniel C, Vitillo JG, Fasano G, Guerra G. Aerogels and polymorphism of isotactic poly(4-methyl-pentene-1). ACS Appl Mater Interfaces
- 20 2011;3:969–77] y sin deteriorar el esqueleto mesoporoso de la sílice evitando el encogimiento de la misma. Por último, también se ha encontrado artículos científicos en la bibliografía donde se evita el encogimiento de la sílice combinando diferentes polímeros (TMB, divinilbenceno y/o estireno), y en los cuales se suprime la etapa de calcinación para evitar el encogimiento de la
- 25 sílice [Hasegawa G, Kanamori K, Ishizuka N, Nakanishi K. New monolithic capillary columns with well-defined macropores based on poly(styrene-co-divinylbenzene). ACS Appl Mater Interfaces 2012;4:2343–7].

- Por otro lado, Markus Börner y colaboradores proponen generar enlaces entre la red inorgánica del xerogel de sílice y epóxidos bifuncionales para reducir el
- 30 encogimiento de la red de sílice [Börner M, Noisser T, Reichenauer G. Cross-Linked Monolithic Xerogels Based on Silica Nanoparticles. Chem Mater 2013;25:3648–53].

En la mayoría de los métodos descritos en la bibliografía para reducir o evitar el encogimiento del relleno de sílice durante la propia síntesis es necesaria la adición de: precursores de sílice más complejos a los que normalmente se emplean para la preparación de sílices (3-(trimetoxisilil)propil metacrilato o metiltrimetoxisilicato frente al TEOS o TMOS), compuestos nocivos para el medioambiente (TMB) o el empleo de disolvente orgánicos, como el tetrahidrofurano para la eliminación del agente porógeno. Todo ello, repercute negativamente en las etapas necesarias para la preparación de los rellenos de sílice; aumentando el tiempo de preparación (tratamiento en medio básico con NaOH o extracción con disolvente), los reactivos a utilizar (TMB o estireno) y los desechos producidos a lo largo de la síntesis (como THF o divinilbenceno). Además, existen limitaciones en el diámetro del soporte a utilizar, como se describe en alguno de los ejemplos relacionados anteriormente, siendo necesarios diámetros de menos de 250 μm , para que los métodos conocidos funcionen.

A la luz de lo anteriormente expuesto, se plantea la necesidad de procedimientos sencillos de preparación y de desarrollo de rellenos de sílice estables, en los cuales no se produzca encogimiento del relleno durante la etapa de síntesis y que se puedan incorporar a diferentes tipos de soportes de diámetros variables para su posterior aplicación en diferentes áreas científicas.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Este nuevo procedimiento de síntesis se basa en la incorporación previa de una película delgada de sílice porosa sobre las paredes de los soportes utilizados, con el objetivo de mejorar la adhesión de la sílice y evitar el encogimiento inherente al proceso sol-gel.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de rellenos de sílice con estructura mesoporosa y/o macroporosa (estructura jerárquica) en el interior de diferentes soportes de diversos materiales y con

diferentes diámetros internos evitando totalmente el encogimiento de la propia sílice, que comprende las siguientes etapas:

- a. depósito de una película delgada de sílice sobre las paredes del soporte empleado para rellenar,
- 5 b. preparación de la disolución precursora del relleno con un agente porógeno,
- c. síntesis de la sílice que sirve como relleno en el interior del soporte.

10 En una realización particular, el soporte se somete a una etapa previa de adecuación y limpieza con etanol.

15 En otra realización particular, la película delgada de sílice se somete a una etapa opcional de calcinación una vez depositada sobre las paredes del soporte, utilizando mufla o estufa de vacío en función del tamaño del diámetro interno del soporte.

20 En otra realización particular, el depósito de la película delgada de sílice se realiza mediante la técnica de dip-coating o jeringa con pegamento bicomponente, en función del tamaño del diámetro interno del soporte.

25 En otra realización particular, la preparación de la disolución precursora del relleno se realiza mezclando 0.400 g de agente porógeno, 0.452 g de urea y 5.052 g de ácido acético 0.01M, mediante agitación magnética.

30 En otra realización particular, la síntesis de la sílice que sirve como relleno se lleva a cabo mediante inmersión en la disolución precursora o introducción de la misma en el soporte, sellando los extremos con pegamento bicomponente.

30 En otra realización en particular la película delgada de sílice es a) microporosa/amorfa, o b) mesoporosa.

En otra realización en particular el agente porógeno utilizado para la preparación del relleno es: a) un copolímero de tres bloques, como Pluronic® F127 o Pluronic® P123 y b) un surfactante de la familia de los polietilenglicoles, como PEG-35K.

5

En otras realizaciones en particular, los soportes utilizados para el relleno de la sílice jerárquica son, a) monolitos de cordierita tipo panal de abeja, b) tubos de vidrio, c) conducciones de acero y d) capilares de sílice fundida. Todos los materiales presentados presentan una amplia variación de composición
10 (cordierita, vidrio, sílice fundida y acero) y un gran intervalo de diámetros internos de canal estudiado (entre 0.25 y 7.28 mm).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) de alta resolución del relleno obtenido en el Ejemplo 1.
15

Figura 2. Imágenes de SEM de los monolitos de cordierita tipo panal de abeja preparados en el Ejemplo 1.

20 **Figura 3.** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) de la película delgada microporosa/amorfa y de SEM de los monolitos de cordierita tipo panal de abeja de la muestra preparada en el Ejemplo 2.

25 **Figura 4.** Imágenes de TEM de la película delgada mesoporosa junto con las micrografías de SEM de los monolitos de cordierita tipo panal de abeja preparados en el Ejemplo 3.

30 **Figura 5.** Imágenes de SEM de los monolitos de cordierita tipo panal de abeja con el depósito de una película delgada mesoporosa y el relleno de sílice jerárquico utilizando Pluronic® P123 como agente porógeno, preparados en el Ejemplo 4.

Figura 6. Micrografías de SEM de los monolitos de cordierita con el depósito de una película delgada mesoporosa y el relleno de sílice jerárquico empleando polietilenglicol (PEG-35K) como agente porógeno, preparados en el Ejemplo 5.

5 **Figura 7.** Fotografías de microscopía óptica y SEM de los tubos de vidrio rellenos con sílice preparados en el Ejemplo 6.

Figura 8. Imágenes de microscopía óptica y SEM de los tubos de vidrio con película delgada mesoporosa y rellenos de sílice obtenidos en el Ejemplo 7.

10

Figura 9. Micrografías de SEM de la conducción de acero rellena con sílice preparada en el Ejemplo 8.

15 **Figura 10.** Imágenes de SEM de la conducción de acero obtenida con la película delgada mesoporosa y el relleno de sílice del Ejemplo 9.

Figura 11. Fotografías de SEM del capilar de sílice fundida relleno de sílice preparado en el Ejemplo 10.

20 **Figura 12.** Micrografías de SEM del capilar de sílice fundida del Ejemplo 11.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

En este apartado se presentan las características comunes en el procedimiento de mejora de los rellenos de sílice mesoporosa y/o macroporosa (estructura jerárquica) en el interior de los diversos materiales utilizados.

25

El procedimiento de preparación de los rellenos consta principalmente de las siguientes etapas:

- 30 a. Depósito de una película delgada de sílice (microporosa o mesoporosa) sobre las paredes del soporte. Para los soportes de mayor tamaño (tubos de vidrio y monolitos de cordierita de tipo panal de abeja) dicho depósito se hace sumergiendo y extrayendo el soporte con una velocidad controlada (1 mm/s) de la correspondiente disolución

- precursora de sílice (microporosa o mesoporosa) mediante la técnica de *dip-coating* (KSV, Dip Coater DC). Mientras que para los soportes que tienen un menor diámetro interno (conducciones de acero y capilares de sílice fundida), un extremo de los mismos se conecta a una jeringa con pegamento bicomponente (VersaChem, Plastic Welder) y se hace fluir la disolución precursora de la película delgada con una bomba de jeringa (WPI, sp210w syringe pump) a una velocidad de flujo controlada través del interior del soporte. Posteriormente todos los soportes se mantienen en una campana de humedad controlada, con un valor de humedad relativa controlado y estable durante un tiempo suficiente hasta el secado del soporte. En el caso de los capilares y las conducciones de vidrio, el secado se realiza mediante aspiración con la bomba de jeringa durante un periodo de tiempo comprendido entre 4 y 10 horas. Durante este periodo de tiempo (necesario para el secado de la película delgada) se mantiene todo el sistema en el interior de la campana de humedad controlada para que el aire aspirado tenga la humedad relativa necesaria para la síntesis de una película delgada de sílice de buena calidad.
- b. Preparación de la disolución precursora del relleno con un agente porógeno. Para la síntesis de la sílice de porosidad jerárquica se prepara la siguiente disolución: en un vaso de precipitados se introducen 0.400 g del agente porógeno utilizado en cada caso, 0.452 g de urea (Sigma-Aldrich) y 5.052 g de una disolución de ácido acético aproximadamente 0.01 M (Sigma-Aldrich). Dicha disolución se mantiene en agitación magnética entre 1 y 2 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, la disolución se introduce en un cristizador con un baño de agua-hielo a 0°C, para adicionar 2.030 g de TMOS gota a gota mientras la disolución se mantiene en agitación durante al menos 40 min.
- c. Síntesis de la sílice de estructura jerárquica (meso y macroporosa) en el interior de los soportes estudiados. Para la síntesis de la sílice en el interior de los monolitos de cordierita, estos se han introducido en el interior de unos autoclaves de teflón sumergidos con la disolución

precursora de la sílice para formar el relleno. En el caso de los otros tipos de soportes (tubo de vidrio, conducción de acero y capilar de sílice fundida) se ha introducido la disolución precursora de la sílice del relleno y se han tapado los extremos de los soportes con suficiente cantidad de pegamento bicomponente para asegurar las condiciones de presión necesarias durante la síntesis y así evitar las posibles fugas que puedan producirse. El tratamiento térmico consta de una etapa de envejecimiento del sol de sílice a 40°C durante 20 h seguido de un calentamiento a 120°C durante 6 h con la posibilidad de modificar los tiempos de tratamiento para influir en las propiedades de la sílice. Para el calcinado de las muestras se ha seguido el mismo tratamiento térmico e instrumental que para el calcinado de las películas delgadas del apartado a.

En una realización preferente, los materiales utilizados como soporte deberán recibir un tratamiento opcional de adecuación y limpieza previo, en función de su estado. Para ello, se hace pasar una cantidad abundante de etanol para limpiar la superficie del soporte (tubos de vidrio, monolitos de cordierita tipo panal de abeja, conducciones de acero y capilares de sílice fundida) y se deja secar en la estufa.

En otra realización preferente, la película delgada (microporosa o mesoporosa) puede someterse a un proceso de calcinación. La calcinación de la película delgada se ha llevado a cabo en dos equipos diferentes en función de las propiedades del soporte utilizado. Para el caso de los monolitos de cordierita tipo panal de abeja, la calcinación se ha hecho en una mufla estándar (Nabertherm) y las condiciones de calcinación de la muestra han sido: una rampa de entre 1 y 5°C/min hasta una temperatura de 550°C o superior durante 6 h como mínimo de tratamiento térmico. Mientras que los otros tres soportes utilizados en la invención han sido calcinados en una estufa de vacío (Thermo Scientific, Heraeus Vacuum oven) debido a la degradación/fusión que pueden sufrir por las altas temperaturas. El tratamiento térmico seguido en la estufa de vacío ha sido: entre 1 y 5°C/min hasta una temperatura de 300°C como mínimo

durante el tiempo suficiente para asegurar la completa eliminación del agente porógeno en vacío, en este caso 24 horas.

La caracterización física de los materiales se ha realizado mediante diferentes técnicas. Principalmente técnicas de microscopía óptica y electrónica (SEM y TEM) a través de las cuales se puede ver la mejora de los rellenos de sílice con estructura jerárquica (mesoporosa y/o macroporosa) en contacto con la superficie de la pared del soporte estudiado. Además de las técnicas microscópicas se han realizado ensayos complementarios, como la adsorción de N₂ a 77 K y de CO₂ a 273.15 K para determinar las características porosas de los rellenos de sílice (Quantachrome, Autosorb-6B), y la medida de la densidad de la sílice mediante picnómetro de He (Micromeritics, AccuPyc 1330).

EJEMPLO 1: MONOLITO DE CORDIERITA TIPO PANAL DE ABEJA SIN DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.

En una realización en particular, no se ha aplicado el depósito de la película delgada de sílice para comparar los resultados posteriores.

Los monolitos de cordierita (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) tipo panal de abeja utilizados en esta invención son monolitos que tienen los canales abiertos por los dos extremos con una densidad de celda de 400 cpsí (celda por pulgada cuadrada), y 1.2 mm de lado interno de la celda. Los monolitos se cortan en piezas cilíndricas con un diámetro de 1.5 cm y una altura de 1.5 cm para poder trabajar con ellos.

Para la síntesis de este relleno de sílice mesoporosa se han seguido los pasos descritos en las características comunes de esta invención, utilizando como agente porógeno un copolímero de tres bloques (Pluronic® F127). Transcurridos al menos los 40 min para la hidrólisis del TMOS, se introduce la disolución en un autoclave de 8 ml de capacidad donde previamente se ha

metido el monolito de cordierita limpio. Al autoclave se le dan unos pequeños golpes para eliminar las pequeñas burbujas que hayan podido quedar ocluidas en los canales del monolito. En este caso se han seguido las proporciones de reactivos descritas, aunque en todo momento se pueden modificar las relaciones para obtener otro tipo de porosidad o densidad de la sílice, ampliando o reduciendo las concentraciones de agente porógeno, ácido, urea y/o precursor de silicio.

Como se ha comentado anteriormente, el autoclave se somete a un tratamiento térmico de 20 h a 40°C seguido de 6 h a 120°C, para producir el envejecimiento y la formación de la sílice jerárquica en el interior del monolito. Para finalizar se extrae el monolito de cordierita del interior del autoclave y se calcina a una temperatura de 550°C o superior durante un mínimo de 6 h para asegurar la completa eliminación del agente porógeno.

De forma paralela se ha introducido parte de la misma disolución precursora de la sílice meso y macroporosa en un autoclave sin monolito de cordierita para poder obtenerla en forma de polvo y poder realizar las medidas de adsorción de gases y densidad de He.

A través de la isoterma de adsorción de N₂ de la sílice se puede observar como el material obtenido presenta una isoterma tipo IV, según la clasificación de la IUPAC. Se aprecia una adsorción inicial a bajas presiones relativas correspondiente con cierta microporosidad de la sílice y una adsorción relativamente elevada entorno a una presión relativa de 0.6 debido a la alta mesoporosidad. Analizando los datos de la isoterma podemos extraer varios valores de gran interés: la superficie específica calculada mediante la teoría de BET es de 400 m²/g y el tamaño promedio de poro calculado mediante la teoría BJH en la etapa de desorción es de 6.2 nm. La densidad de la sílice (medida mediante picnómetro de He) es de 2.35 g/cm³, resultado que es similar al resto de sílices mesoporosas reportadas en la bibliografía.

En la Figura 1 se pueden ver imágenes de alta resolución de SEM (JEOL, JSM-840) (Figuras 1.A y 1.B) de la sílice con estructura jerárquica. En ellas es fácil distinguir la estructura que tiene la sílice en forma de esferas macizas de varias micras de diámetro (entre 5 y 20 μm) y los macroporos formados durante la síntesis por las condiciones de síntesis en las que se produce la sílice con estructura jerárquica.

En las imágenes de SEM de la Figura 2 (Hitachi, S3000N) se puede ver el relleno de sílice en el interior de los canales del monolito de cordierita tipo panal de abeja. En la Figura 2.A se observa como el relleno de sílice no se adhiere a las paredes del monolito, por lo que se desprenden y se rompen con gran facilidad como se aprecia en la siguiente imagen (Figura 2.B). En la Figura 2.C se muestra, a mayores aumentos, la interfase entre el relleno de sílice y la pared del monolito para observar el desprendimiento de la sílice.

15

EJEMPLO 2: MONOLITO DE CORDIERITA TIPO PANAL DE ABEJA CON DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA MICROPOROSA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.

Para la preparación de este ejemplo se emplea el mismo tipo de monolito de cordierita descrito en el Ejemplo 1. Sin embargo, antes de introducirlo en el autoclave con la disolución precursora de la sílice con estructura jerárquica, se procede al depósito de una película delgada microporosa y amorfa sobre las paredes del monolito tal y como se describe en la etapa a del procedimiento descrito en la presente invención. Se ha preparado una película delgada de sílice microporosa con una composición (1 TEOS; 0.5 H_2O ; 5.75 Etanol; 0.0085 HCl). Transcurrido el tiempo necesario para la hidrólisis del precursor de sílice se sumergen mediante *dip-coating* los monolitos según se describe en la sección anterior. De forma paralela se sumerge una lámina de vidrio (previamente lavada con etanol) para poder obtener imágenes de TEM. Los soportes se someten a la etapa de calcinación para eliminar los posibles restos de reactivos tal y como se describe en el apartado anterior, teniendo en cuenta que los soportes de vidrio se calcinan en la estufa de vacío y los monolitos de

20
25
30

cordierita en la mufla debido a las temperaturas que pueden soportar dichos materiales.

Posteriormente se sigue el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 para la
5 preparación de la disolución precursora de la sílice con porosidad jerárquica, al
igual que los tratamientos térmicos necesarios para la síntesis y la calcinación.
Las imágenes de TEM de la película delgada microporosa/amorfa de sílice
(Figuras 3.A y 3.B) obtenidas de la lámina de vidrio muestran que se ha
obtenido una película delgada de pocos nanómetros de espesor depositada
10 sobre las paredes de los soportes utilizados.

En las Figuras 3.C y 3.D se observan las micrografías obtenidas mediante SEM
de los materiales preparados en este ejemplo, en ellas se ve que la sílice
formada en el interior de los canales de cordierita no se ha desprendido
15 totalmente de las paredes del soporte, aunque aparecen zonas donde la
interacción no es completa y hay un ligero desprendimiento.

Analizando los resultados de este ejemplo se puede esclarecer que la
incorporación de una película delgada microporosa/amorfa previa a la
20 incorporación del relleno de sílice mejora las propiedades del relleno sobre
monolitos de cordierita tipo panal de abeja.

**EJEMPLO 3: MONOLITO DE CORDIERITA TIPO PANAL DE ABEJA CON
DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA MESOPOROSA DE SÍLICE, RELLENO
25 DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.**

Con el objetivo de estudiar el efecto de la película delgada de sílice depositada
sobre las paredes del soporte utilizado (monolito de cordierita) se ha
modificado la película delgada de sílice amorfa por una película delgada de
30 sílice mesoporosa.

La preparación del monolito se realiza siguiendo los pasos del Ejemplo 1 con la
diferencia de que previo a la síntesis del relleno de sílice en el interior del

monolito se deposita una película delgada mesoporosa sobre la superficie del mismo. Se adiciona la cantidad necesaria de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) a la disolución como agente porógeno. Por último se sumergen los monolitos de cordierita con una velocidad controlada, se secan y se calcinan tal y como se describe en el Ejemplo 2. Al igual que en éste, se sumerge una lámina de vidrio para poder analizar la película delgada mesoporosa mediante TEM. Una vez calcinada la película delgada se rellena el monolito de cordierita conforme se ha descrito en el Ejemplo 1. En este caso se ha empleado CTAB como agente director de la estructura para la película delgada mesoporosa de sílice, aunque se pueden emplear otro tipo de surfactantes con diferentes concentraciones y métodos de síntesis.

En las Figuras 4.A y 4.B se muestran unas micrografías de TEM de la película delgada de sílice mesoporosa depositada sobre los soportes sumergidos mediante *dip-coating*.

De forma inesperada, las imágenes del monolito (Figuras 4.C y 4.D) muestran una mejora muy satisfactoria del relleno de sílice en el interior de los canales del monolito de cordierita. El contacto entre el relleno de sílice y la pared del monolito es completo en las paredes de todos los canales del monolito como se puede observar en las mismas imágenes. Para comprobar que el relleno es homogéneo a lo largo de toda la altura del monolito, se ha preparado el mismo monolito de cordierita relleno pero con unas dimensiones de 3x1 celdas. Los resultados de 3 cortes a diferentes alturas del monolito se muestran en las 3 imágenes siguientes (Figuras 4.E, 4.F y 4.G). En ellas se puede ver como el relleno permanece homogéneo a lo largo de todos los canales al igual que la adherencia entre el relleno de sílice jerárquica y las paredes del monolito de cordierita mejorando de forma muy satisfactoria el relleno de sílice.

Se ha cuantificado, mediante diferencias de masa, la cantidad de sílice que se consigue introducir por canal. En este ejemplo se obtiene un valor de 1.48 mg/canal·cm. Debido a la alta macroporosidad del relleno de sílice, dicho material se ha sometido a un caudal de 100 ml/min de gas fluyendo a través de

él sin observarse caída de presión entre la entrada y la salida del monolito de cordierita relleno.

5 EJEMPLO 4: MONOLITO DE CORDIERITA TIPO PANAL DE ABEJA CON DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA MESOPOROSA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® P123 COMO AGENTE PORÓGENO.

10 Con el objetivo de ampliar la invención propuesta, se ha modificado la receta del relleno sílice con otro tipo de agente porógeno de la misma familia de los copolímeros de tres bloques. En lugar de utilizar el Pluronic® F127, en este ejemplo se ha utilizado el Pluronic® P123 como agente porógeno en la síntesis del relleno de sílice en el interior de monolitos de cordierita tipo panal de abeja.

15 Para la preparación de este ejemplo se ha utilizado el mismo tipo de monolito de cordierita cortado en forma de cilindro que se describe en el Ejemplo 1. Sobre las paredes del monolito se ha depositado la película delgada mesoporosa descrita en el Ejemplo 3 y caracterizadas mediante TEM en la Figura 4.A y 4.B. Posteriormente al depósito de la película delgada mesoporosa, se ha preparado la disolución precursora del relleno de sílice
20 (Ejemplo 1), con la sustitución de los 0.400 g de Pluronic® F127 por 0.400 g de Pluronic® P123 (BASF) en la receta manteniendo el resto de parámetros.

Las imágenes de SEM obtenidas en este ejemplo se pueden ver en la Figura 5. En la Figura 5.A se muestra, tomada a 45 aumentos, el relleno de los canales
25 del monolito de cordierita perfectamente incorporado en el canal y adherido a las paredes del mismo. En la siguiente figura (Figura 5.B) se puede apreciar a mayores aumentos la interfase entre el relleno y las paredes. Mientras que en la última imagen correspondiente a este ejemplo (Figura 5.C) se muestra el extremo superior de una pared de cordierita de un canal y las esferas de sílice
30 que han crecido desde la superficie totalmente adheridas.

Con todo ello, la sustitución del surfactante empleado en la síntesis del relleno no afecta de forma significativa a la calidad del mismo en cuanto al encogimiento se refiere.

5 EJEMPLO 5: MONOLITO DE CORDIERITA TIPO PANAL DE ABEJA CON DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA MESOPOROSA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PEG-35K COMO AGENTE PORÓGENO.

10 Para finalizar con los ejemplos en los que se utilizan los monolitos de cordierita tipo panal de abeja como soporte de los rellenos de sílice jerárquica, se ha intercambiado el agente porógeno utilizado en la síntesis por un surfactante de una familia diferente. En este caso se emplean los cilindros de monolito de cordierita descritos en el Ejemplo 1, con la película delgada de sílice mesoporosa del Ejemplo 3 (Figura 4.A y 4.B) y la síntesis del relleno del
15 Ejemplo 1 pero modificada. En este ejemplo se añaden 0.400 g de PEG-35K en vez de los 0.400 g de Pluronic® F127.

En la Figura 6 se muestran las imágenes de SEM (6.A, 6.B, 6.C y 6.D) a 45, 250, 400 y 1000 aumentos respectivamente del material obtenido después de
20 todas las etapas de su preparación. En ellas se observa el relleno completo de todo el canal del monolito de cordierita, sin que la sílice haya sufrido el menor encogimiento durante su síntesis. En las imágenes a mayores aumentos (Figura 6.C y 6.D) se muestra con mayor resolución la interfase entre el relleno de sílice y la pared del monolito de sílice.

25

Tras analizar el resultado obtenido en este ejemplo, se puede esclarecer que el depósito previo de la película delgada mesoporosa sobre las paredes del soporte (monolito de cordierita tipo panal de abeja en este caso) mejora el relleno de la sílice incluso cuando se emplean agentes porógenos diferentes a
30 la familia de los Pluronic® como es el caso del PEG-35K.

EJEMPLO 6: TUBO DE VIDRIO SIN DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.

- 5 El nuevo ejemplo que se muestra se ha preparado siguiendo los mismos pasos que se describen en el Ejemplo 1, pero empleando un nuevo tipo de soporte como relleno de la sílice jerárquica. En este caso se ha empleado un tubo de vidrio de aproximadamente 8.68 mm de diámetro externo, 0.7 mm de espesor de la pared y 7.28 mm de diámetro interno y 5 cm de longitud. El tubo de vidrio
10 ha sido obtenido de pipetas Pasteur comerciales (Disposable Glass Pasteur Pipettes, Volac).

Se ha preparado la misma disolución precursora de sílice jerárquica que la descrita en el Ejemplo 1; un extremo del tubo de vidrio se sella previamente
15 con adhesivo bicomponente. Posteriormente se introduce la disolución precursora de sílice en el interior del tubo hasta llenarlo completamente y se sella el extremo restante con el mismo adhesivo. En la Figura 7.A se puede ver la imagen obtenida con un microscopio óptico del tubo de vidrio con el relleno de sílice totalmente desprendido de las paredes del soporte. El encogimiento
20 que ha sufrido el relleno de sílice es aproximadamente de un 20%. La imagen contigua (Figura 7.B) corresponde a la micrografía SEM de la misma muestra, y en ella se puede ver como también el encogimiento de la sílice produce que el relleno se despegue de las paredes del tubo de vidrio.

- 25 **EJEMPLO 7: TUBO DE VIDRIO CON DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA MESOPOROSA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.**

Para este ejemplo se ha empleado el mismo tubo de vidrio utilizado en el caso
30 anterior (Ejemplo 6). Sobre las paredes del tubo se ha incorporado la película delgada mesoporosa que en el Ejemplo 3 siguiendo los mismos pasos. Y por último, el relleno de sílice con estructura jerárquica descrito en el Ejemplo 1 utilizando Pluronic® F127 como agente porógeno.

El relleno preparado se ha caracterizado por técnicas microscópicas. En las Figuras 8.A y 8.B se observa el tubo de vidrio relleno de sílice a diferentes aumentos con un microscopio óptico con adquisición de imágenes. En la primera imagen se puede observar como el relleno de sílice esta adherido a las paredes interiores del tubo de vidrio (exceptuando el lateral derecho que se ha desprendido debido a la manipulación del tubo de vidrio durante el corte). En la segunda de las imágenes de la Figura 8 se aprecia la buena adherencia que hay en la interfase entre el relleno de sílice mesoporosa y las paredes del tubo. El mismo efecto se puede ver en las dos imágenes de SEM (Figura 8.C y 8.D) a mayores aumentos que las dos imágenes de microscopía óptica.

Por todo ello, y al igual que pasaba en el Ejemplo 3 con el monolito de cordierita, la incorporación de la película delgada mesoporosa mejora el relleno de sílice en el interior del tubo de vidrio y evita totalmente el encogimiento de la sílice durante la síntesis del relleno. Dicha película mesoporosa también evita el encogimiento de la sílice sobre un soporte totalmente diferente al estudiado en el Ejemplo 3 (monolito de cordierita tipo panal de abeja) y con un radio interno considerablemente mayor (aprox. 7 veces superior).

Como en el Ejemplo 3, se ha determinado que el valor de masa por centímetro que se rellena el tubo es de 38.7 mg/cm.

EJEMPLO 8: CONDUCCIÓN DE ACERO DE 1/16" DE DIAMETRO EXTERNO SIN DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.

Con el objetivo de comprobar que el método de la mejora del relleno funciona para diferentes tipos de soportes, se han probado la eficacia del método sobre otro material totalmente diferente a los anteriores. En este caso se ha probado con conducciones de acero (aleación de Fe/Ni/Cr) de 1/16" de diámetro interno (1.58 mm) y con un diámetro interno de 0.87 mm de la casa comercial Swagelok.

El tubo de acero se ha limpiado con etanol previamente a la adición de la disolución precursora del relleno de sílice (ver Ejemplo 1).

- 5 Las imágenes de SEM se muestran en la Figura 9 (9.A y 9.B). En ambas imágenes se puede ver como la contracción del relleno de sílice ha hecho que el relleno se despreque totalmente de las paredes de la conducción de acero.

10 **EJEMPLO 9: CONDUCCIÓN DE ACERO DE 1/16" DE DIAMETRO EXTERNO CON DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA MESOPOROSA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.**

Para la preparación de este material se han seguido los pasos descritos en ejemplos anteriores. La conducción de vidrio utilizada en este caso es la misma
15 que en el Ejemplo 8. Sobre las paredes internas de la conducción de ha depositado un película delgada de sílice mesoporosa mediante una bomba de jeringa, utilizando la misma disolución descrita en el Ejemplo 3. Dicha película se calcina en la estufa de vacío a 300°C durante 24 h, la película delgada obtenida se muestra en la Figura 3.A y 3.B. Posteriormente se añade al interior
20 de la conducción la disolución precursora del relleno de sílice con Pluronic® F127 preparada tal y como se describe en el Ejemplo 1. Por último se cortan secciones de la conducción de acero para analizarlas mediante microscopía electrónica de barrido.

- 25 Las imágenes de las Figuras 10.A y 10.B muestran diferentes secciones de conducción (a bajos aumentos) en diferentes longitudes para comprobar que el relleno es homogéneo a lo largo de la propia conducción. En ellas se puede ver como se ha conseguido un relleno adherido y sin encogimiento en todas las secciones. Subiendo los aumentos del microscopio (Figuras 10.C, 10.D y 10.E)
30 se observa como las esferas de sílice están bien adheridas a las paredes de la conducción de acero. El procedimiento propuesto en esta invención también es eficiente en el caso de que el soporte sea de un material totalmente diferente a los probados en los ejemplos anteriores (monolitos de cordierita y tubos de

vidrio). En este caso el diámetro interno del material es menor a los anteriores, y se ha podido conseguir que la mejora del relleno mediante la incorporación de una película delgada mesoporosa sea efectiva a radios menores de 1 mm (0.87 mm en este caso).

5

En este ejemplo, el relleno de sílice introducido tiene una masa de 3.8 mg/cm de conducción de acero de 1/16".

10 EJEMPLO 10: CAPILAR DE SÍLICE FUNDIDA SIN DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.

15 Los capilares de sílice fundida se plantean como unos importantes candidatos para diferentes sistemas como columnas de HPLC o microrreactores para diversas reacciones catalíticas ya que presentan muy buenas características de transferencias de calor y gran posibilidad de escalado. Por ello, este soporte se plantea como un gran reto en el que mejorar las propiedades del relleno ampliaría el impacto de la invención.

20 Los capilares utilizados como soporte del relleno son capilares comerciales de Agilent de sílice fundida con un recubrimiento externo polimérico de diámetro interno de 250 μm . El procedimiento de síntesis es el mismo que el repetido en los casos anteriores. El capilar de vidrio se lava con etanol, se deja secar y se añade la disolución precursora del relleno de sílice jerárquica. Ambos extremos
25 del capilar se sellan con pegamento bicomponente y se realiza el tratamiento térmico requerido por la síntesis. Para poder cortar el capilar y evitar al máximo su deterioro, éste se embebe en una resina de silicona. Una vez seca, se procede a cortar el capilar.

30 Las imágenes de microscopía se revelan en la Figura 11. En la imagen de la izquierda (Figura 11.A) se puede ver como el relleno de sílice se ha desprendido totalmente de las paredes del capilar de sílice fundida debido al encogimiento de la sílice (cercano al 25%). En la siguiente imagen (Figura

11.B) se puede ver de forma más detallada el relleno de sílice despegado de la pared y el hueco que dejan entre ellas.

5 EJEMPLO 11: CAPILAR DE SÍLICE FUNDIDA CON DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA MESOPOROSA DE SÍLICE, RELLENO DE SÍLICE CON PLURONIC® F127 COMO AGENTE PORÓGENO.

En este caso al capilar de sílice descrito en el Ejemplo 10 se le ha incorporado un película delgada mesoporosa de sílice tal y como se describe en el Ejemplo
10 3 pero con una bomba de jeringa. Posteriormente se adiciona la disolución precursora del relleno de sílice jerárquica descrita en el Ejemplo 1 utilizando Pluronic® F127 y se somete a los tratamientos térmicos necesarios (descritos en el apartado Exposición detallada de modos de realización). Como en el Ejemplo anterior (Ejemplo 10) el capilar se embebe en una resina de silicona
15 para poder observar el interior del capilar evitando al máximo su rotura.

Las imágenes de la Figura 12 muestran el relleno del capilar a diferentes aumentos. En la Figura 12.A se puede ver que el relleno del capilar resulta bastante efectivo y se reduce totalmente el encogimiento del relleno de sílice.
20 Al igual que en el Ejemplo 7, se observa una pequeña fractura del relleno en el lateral derecho debido a manipulación y la rotura del capilar de sílice fundida. En el resto de las imágenes (Figura 12.B y 12.C) se comprueba la adherencia del relleno de sílice en el interior del capilar y como éste está bien anclado a las paredes. Para este capilar de sílice fundida, la masa de sílice obtenida por
25 centímetro es de 0.05 mg/cm.

Resulta sorprendente que el depósito de la película delgada mesoporosa resulte tan efectivo a la hora de mejorar el relleno de sílice en el interior de soportes tan diferentes (monolitos de cordierita, tubos de vidrio, conducciones
30 de acero y capilares de sílice fundida) y de diámetros tan dispares (desde 0.25 a 7.28 mm).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de rellenos de sílice que evita el encogimiento de éste, que comprende las siguientes etapas:
- a. depósito de una película delgada de sílice sobre las paredes del soporte empleado para rellenar,
- b. preparación de la disolución precursora del relleno con un agente porógeno,
- 10 c. síntesis de la sílice que sirve como relleno en el interior del soporte.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde se aplica una etapa previa opcional de adecuación y limpieza del soporte a rellenar con etanol.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la película delgada de sílice se somete a una etapa opcional de calcinación una vez depositada sobre las paredes del soporte, utilizando mufla o estufa de vacío en función del material del soporte.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el depósito de la película delgada de sílice se realiza mediante la técnica de dip-coating o jeringa con pegamento bicomponente, en función del tamaño del diámetro interno del soporte.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la preparación de la disolución precursora del relleno se realiza mezclando 0.400 g de agente porógeno, 0.452 g de urea y 5.052 g de ácido acético 0.01M, mediante agitación magnética.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la síntesis de la sílice que sirve como relleno se lleva a cabo mediante inmersión en la disolución precursora o introducción de la misma en el soporte, sellando los extremos con pegamento bicomponente.

5

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, donde la película delgada de sílice es una película delgada microporosa.

10 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, donde la película delgada de sílice es una película delgada mesoporosa.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, donde el agente porógeno utilizado para la síntesis del relleno es un surfactante de tipo copolímero de tres bloques.

15

10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el agente porógeno es Pluronic® F127 o Pluronic® F123.

20 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, donde el agente porógeno utilizado para la síntesis del relleno es un surfactante de la familia de los polietilenglicol (PEG).

12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el agente porógeno es PEG-35K.

25

13. Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, donde el soporte del relleno es un monolito de cordierita o de un material cerámico de propiedades similares.

30 14. Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, donde el soporte del relleno sea un soporte de vidrio.

15. Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, donde el soporte del relleno esté basado en metales y/o aleaciones metálicas como las empleadas en las conducciones de acero.

5 16. Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, donde el soporte del relleno sean capilares de sílice fundida o materiales del mismo tipo.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde es posible generar rellenos de sílice jerárquica en soportes de canales entre

10 0.25 y 7.28 mm de diámetro interno.

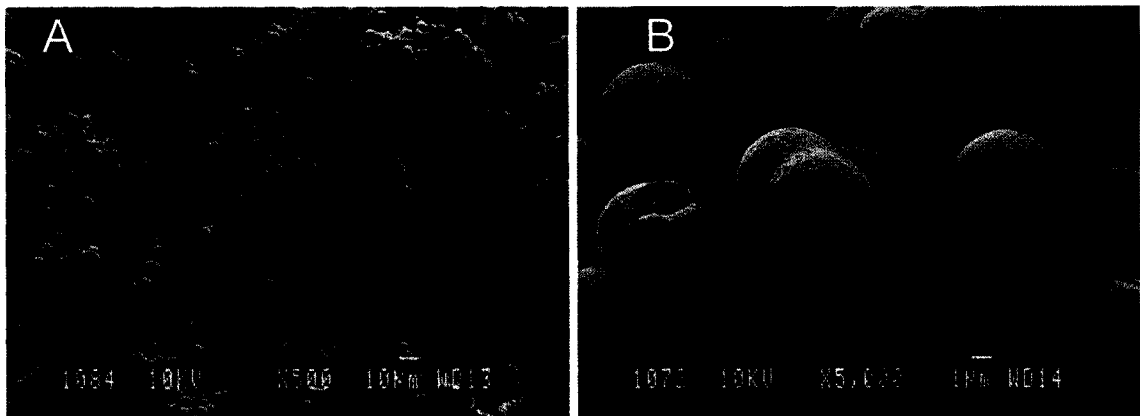


Figura 1

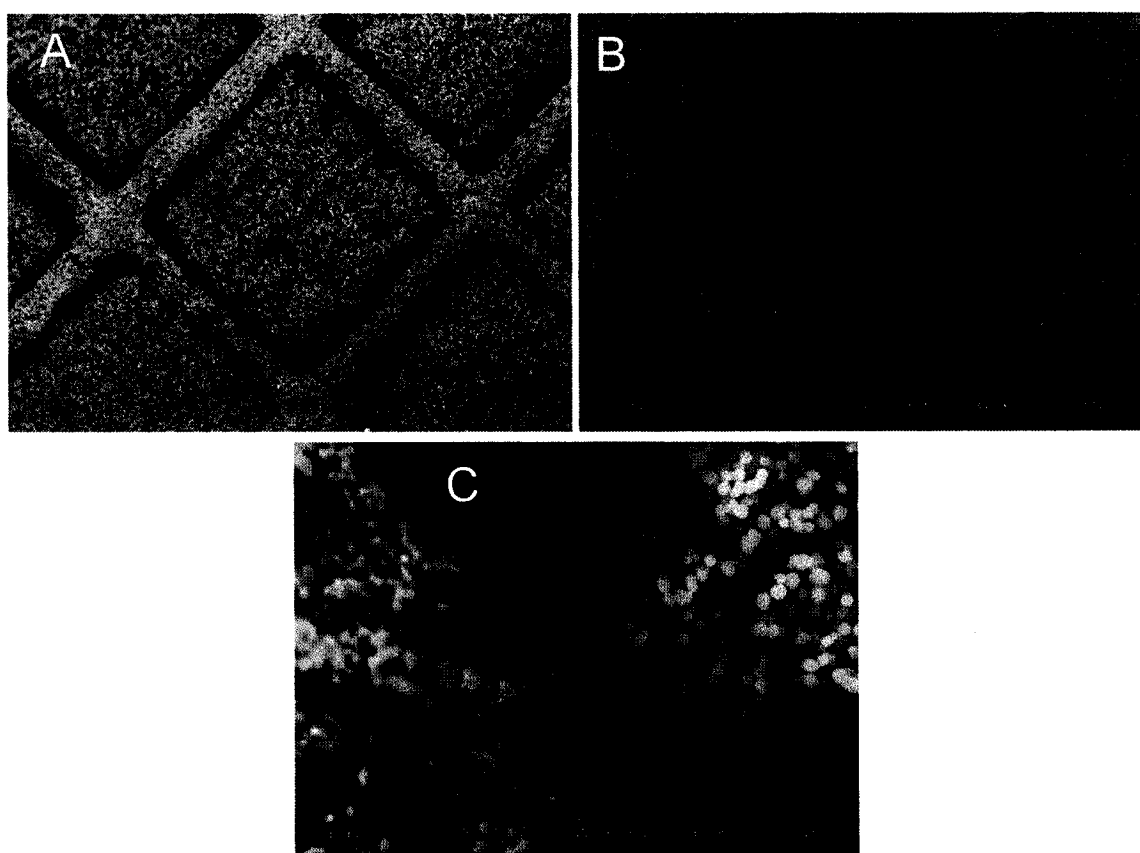


Figura 2

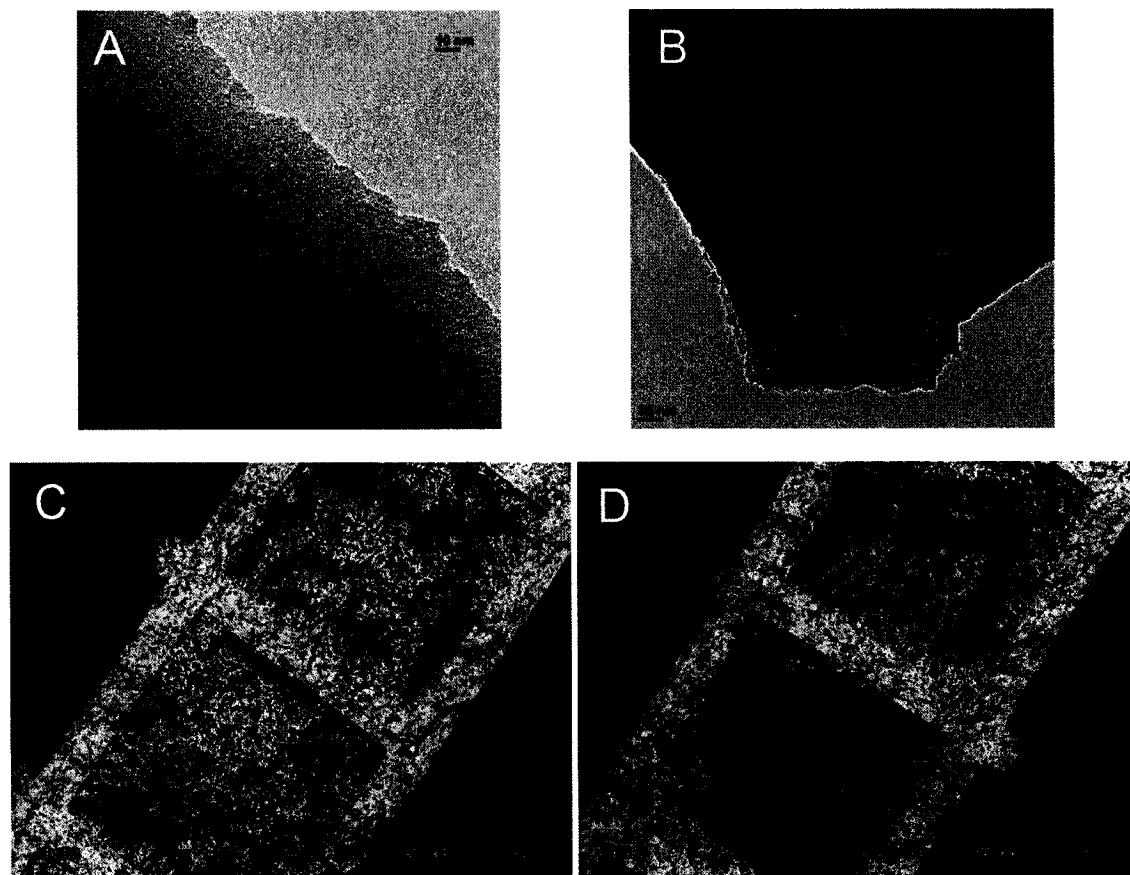


Figura 3

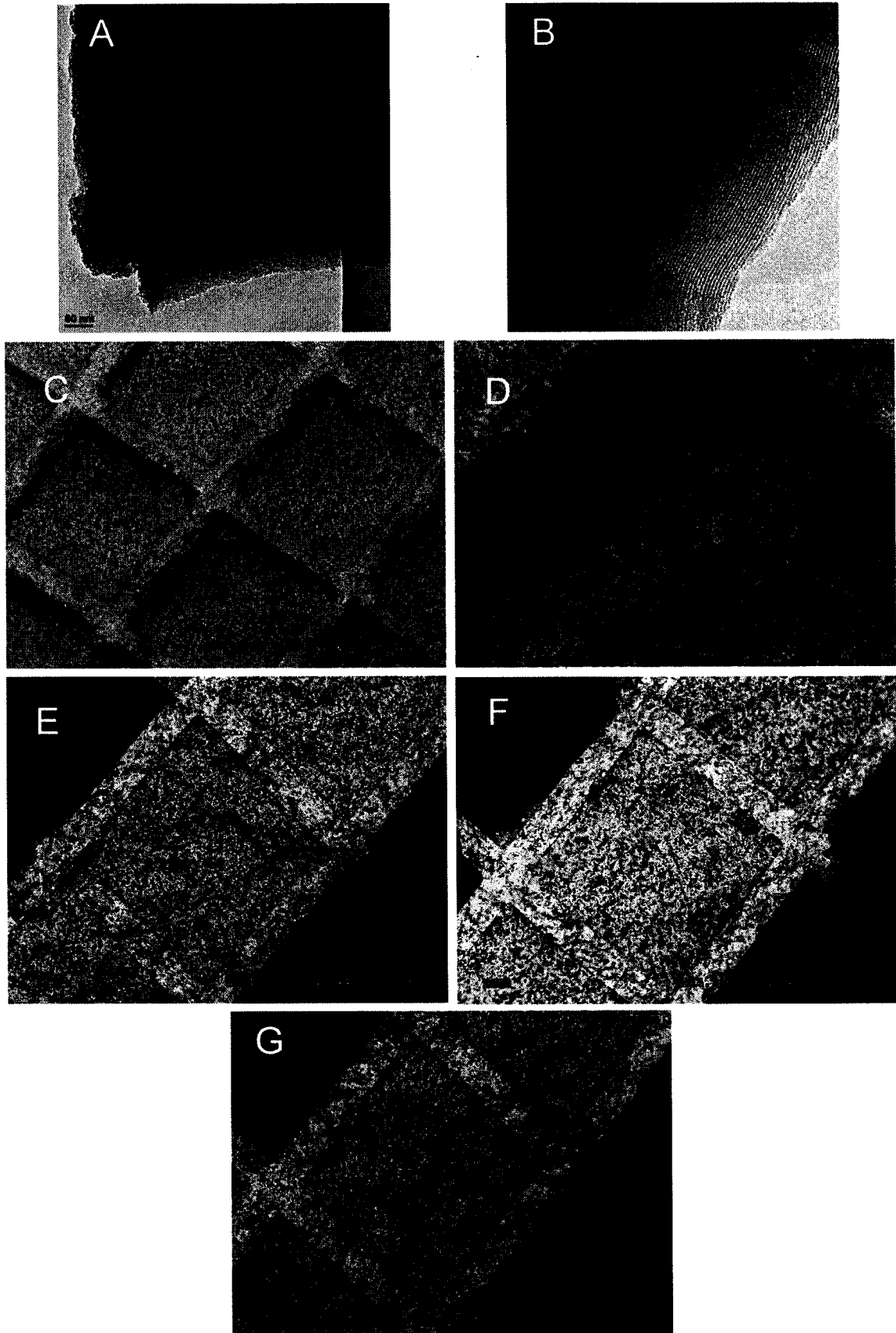


Figura 4

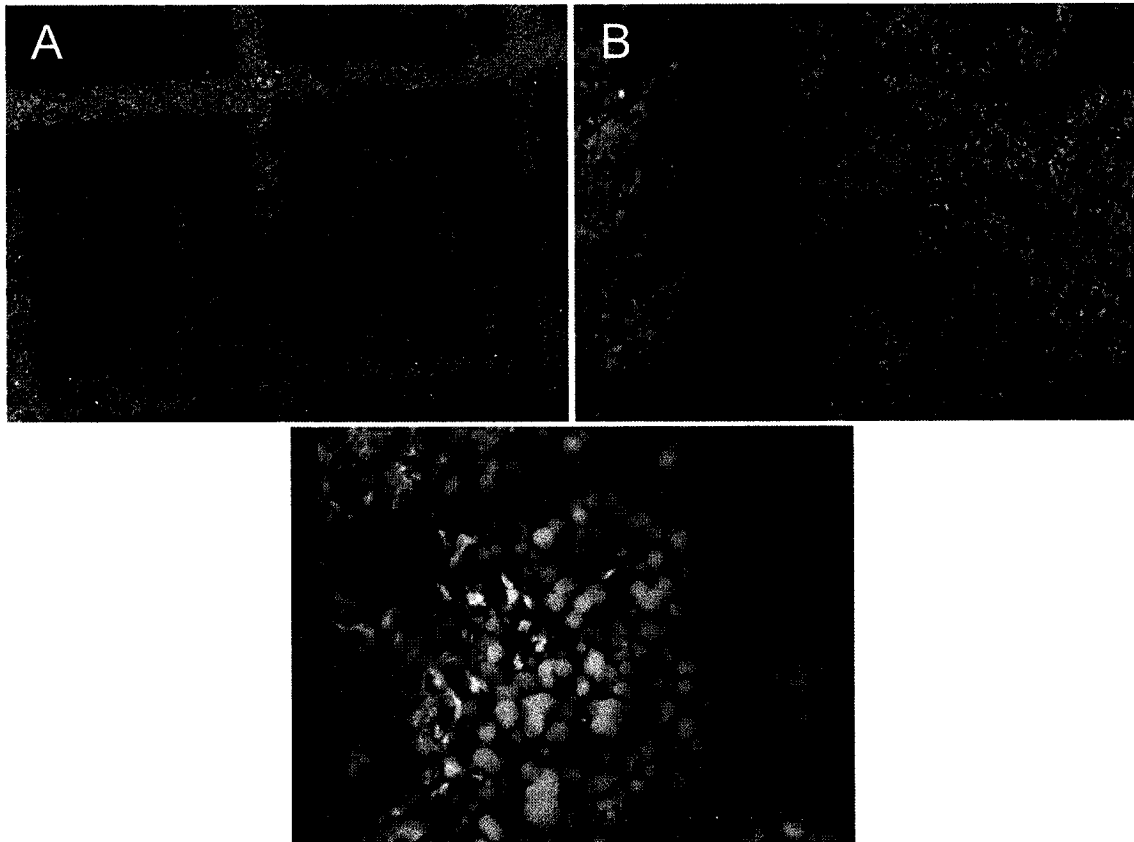


Figura 5

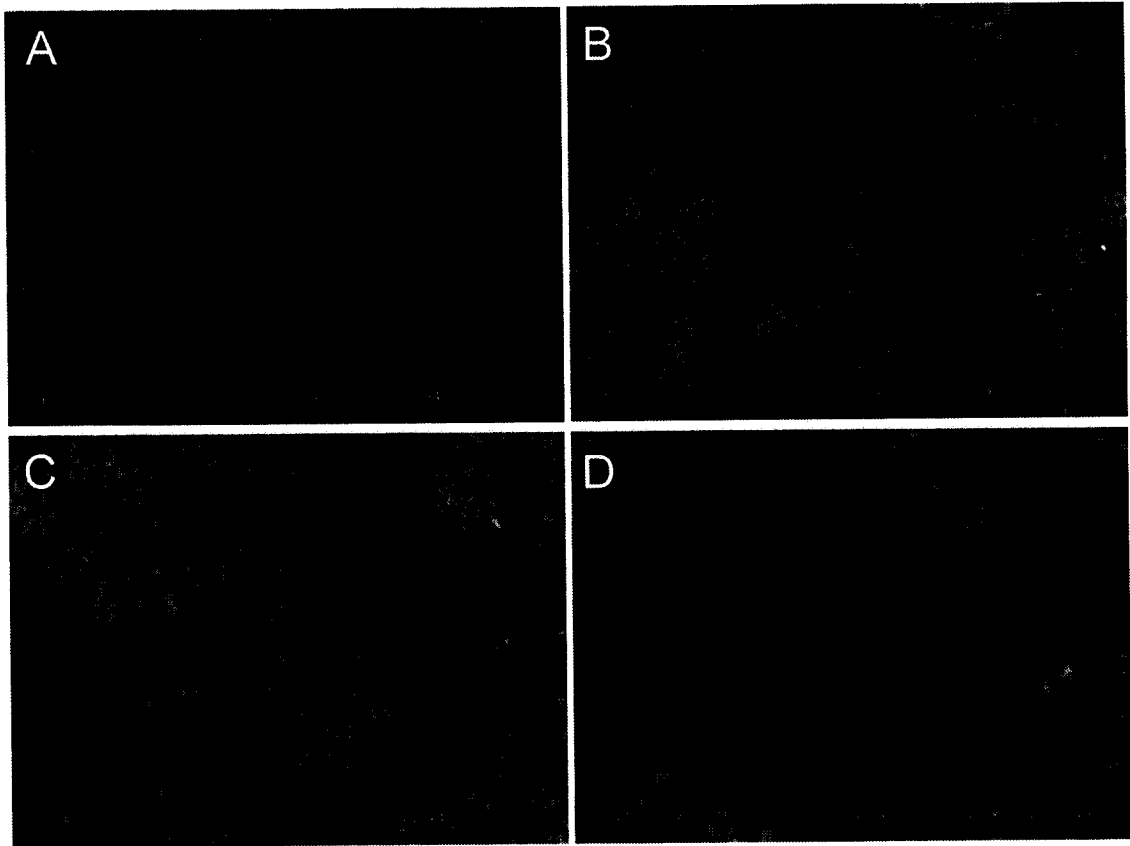


Figura 6

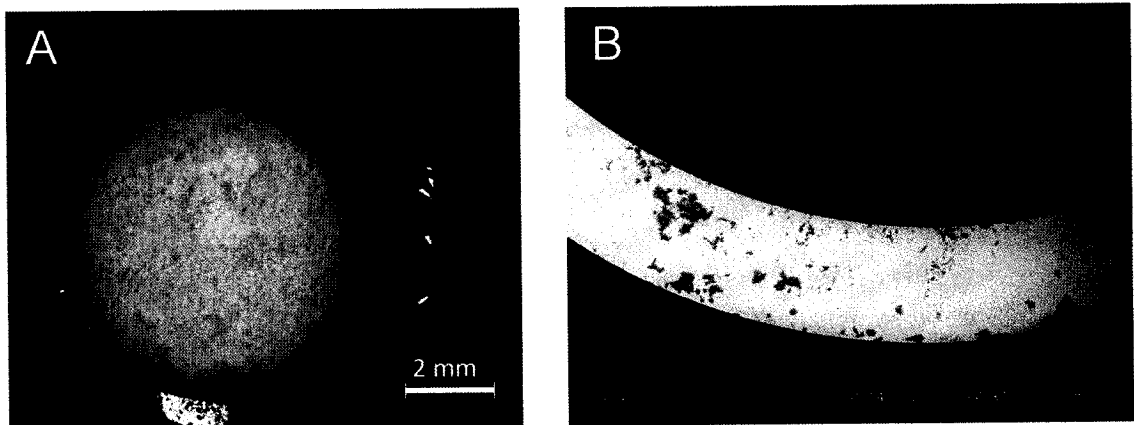


Figura 7

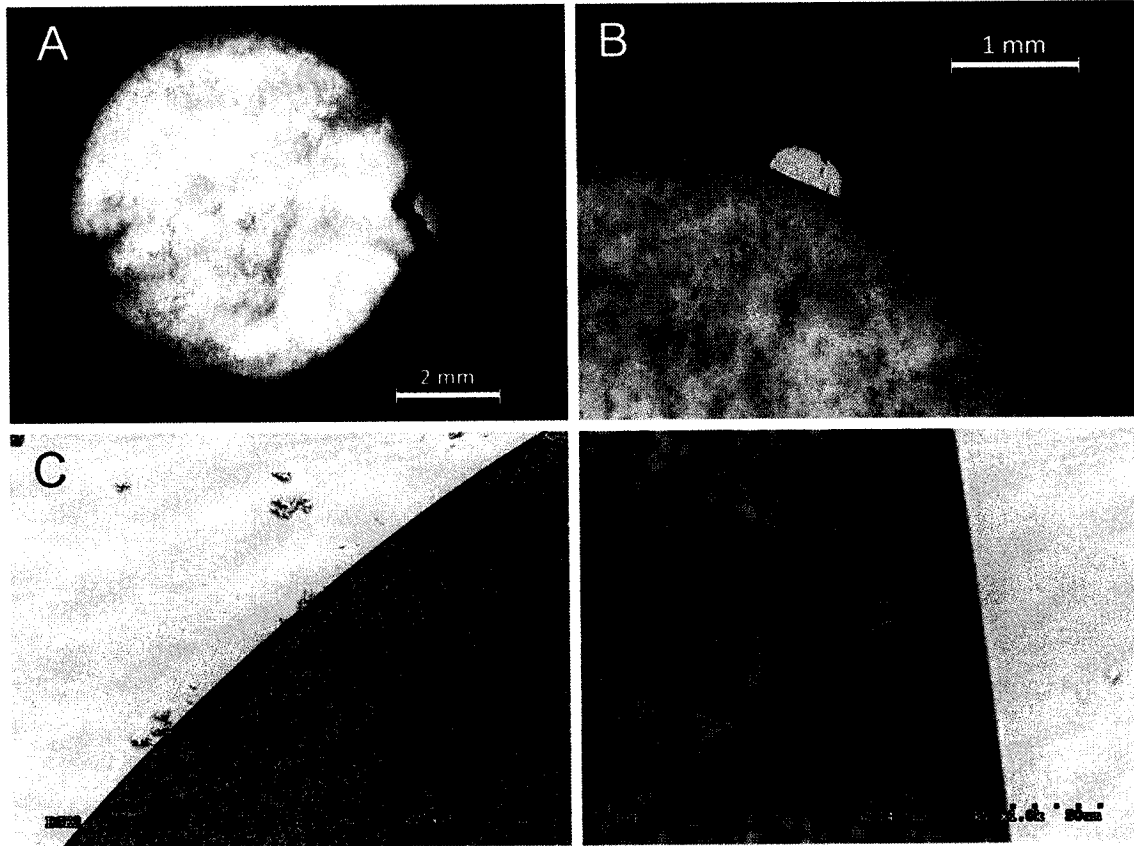


Figura 8

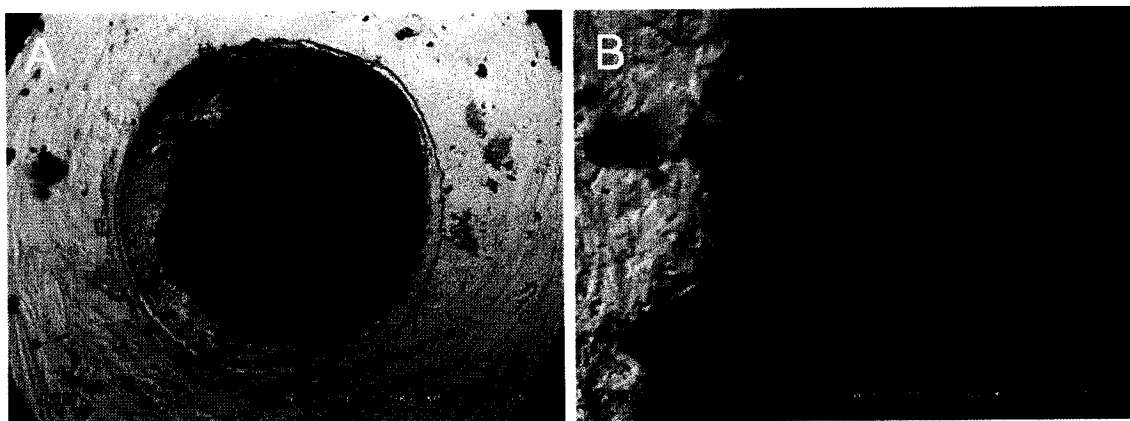


Figura 9

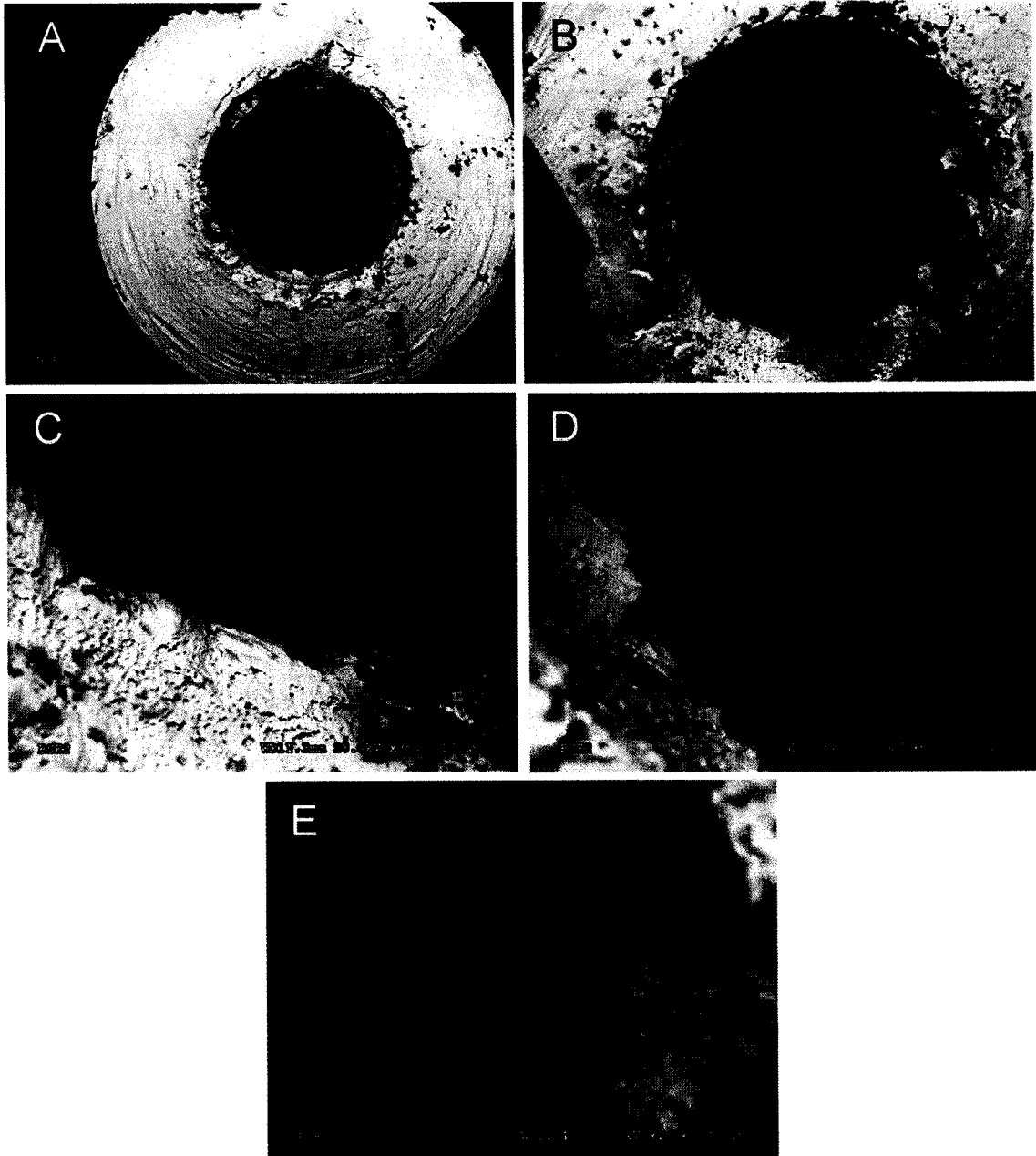


Figura 10

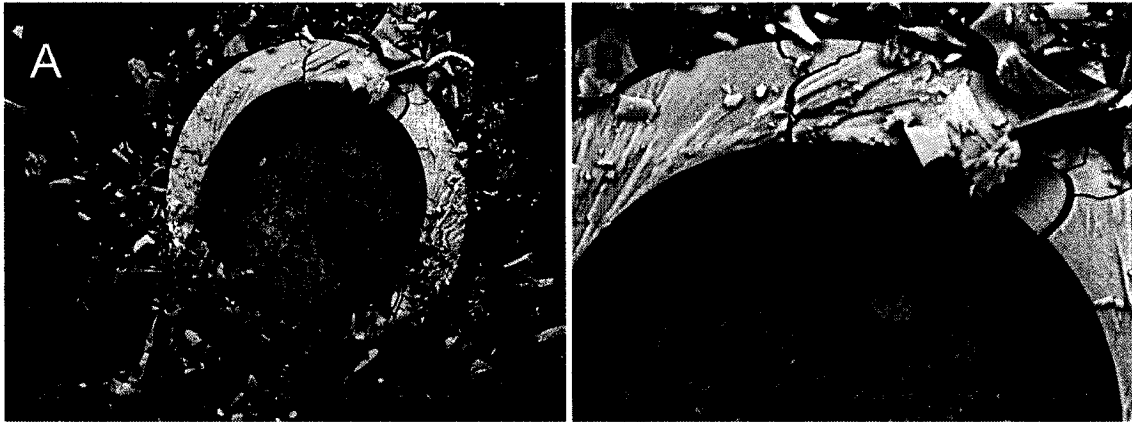


Figura 11

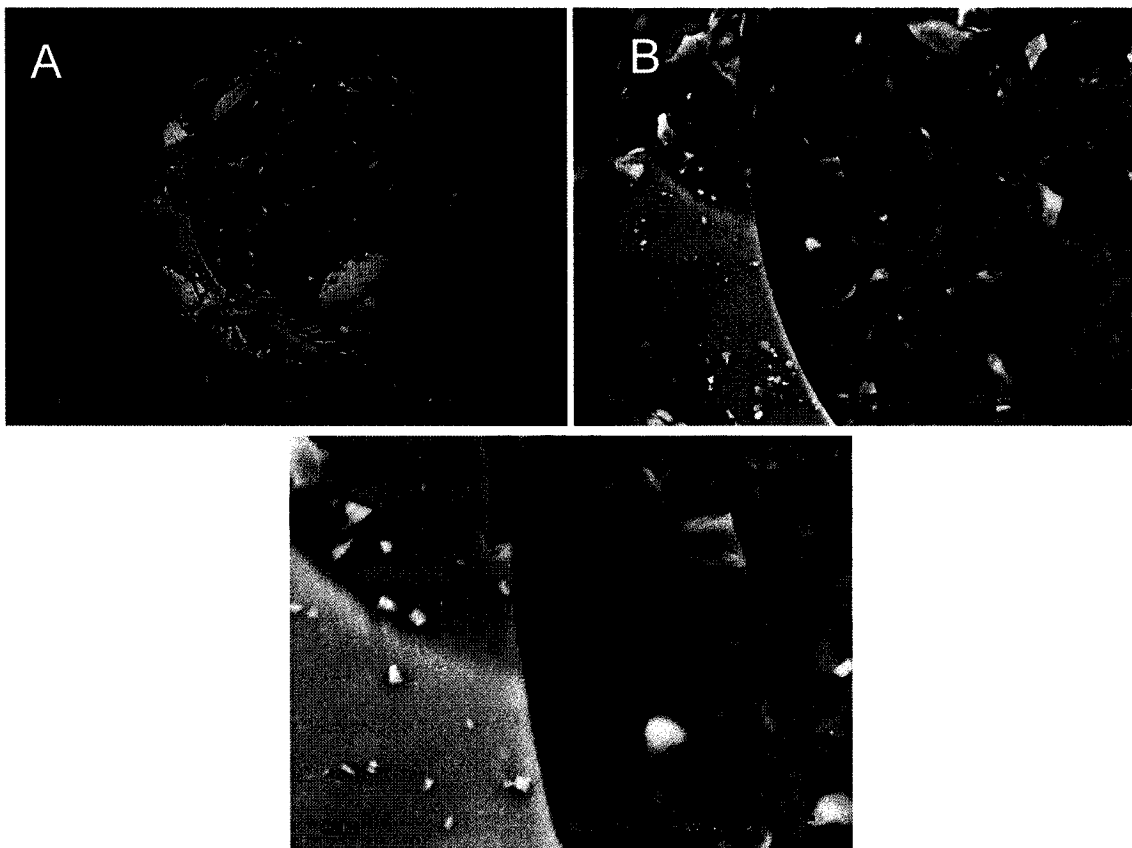


Figura 12



- ②① N.º solicitud: 201400474
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.06.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B33/18** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GUO, Jianyu; LU, Yan; ZHANG, Siyong. Preparation of a high specific surface area monolithic silica reversed phase chromatography column using a template induced method. New Journal of Chemistry, 2013, vol. 38, no 9, p. 4190-4196; apartado Experimental.	1-17
A	YANG, Hailong, et al. Mechanical properties of polymer-modified silica aerogels dried under ambient pressure. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, vol. 357, nº 19, p. 3447-3453; apartado 2.	1-17
A	US 2007141325 A1 (O'GARA et al.) 21.06.2007, párrafos [0012]-[0044].	1-17
A	EL-DEBS, Racha, et al. Photopolymerization of acrylamide as a new functionalization way of silica monoliths for hydrophilic interaction chromatography and coated silica capillaries for capillary electrophoresis. Journal of Chromatography A, 24.12.2013 [online], vol. 1326, p. 89-95; apartado 2.	1-17

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.01.2015

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.01.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-17	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GUO, Jianyu; LU, Yan; ZHANG, Siyong. New Journal of Chemistry, vol. 38, no 9, p. 4190-4196.	2013
D02	YANG, Hailong, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 357, nº 19, p. 3447-3453.	2011
D03	US 2007141325 A1 (O'GARA et al.)	21.06.2007
D04	EL-DEBS, Racha, et al. Journal of Chromatography A, vol. 1326, p. 89-95.	24.12.2013 [online]

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de rellenos de sílice que evita el encogimiento de esta.

El documento D01 describe la preparación de monolitos de sílice con macroporos y mesoporos y una elevada área de superficie específica, así como bajo encogimiento. Dicha preparación comprende el uso de un agente porógeno (Pluronic 127) y un agente surfactante polietilenglicol (PEG) en un método sol-gel en el que se parte de tetrametoxisilano como fuente de sílice. Tras la hidrólisis y policondensación de una mezcla homogénea de los mismos, el producto resultante se transfiere a un capilar de sílice fundida o un recipiente de PTFE en donde tras ser sellado se deja gelificar a distintas temperaturas (apartado Experimental).

En el documento D02 se estudian las propiedades mecánicas a presión ambiente de aerogeles de sílice modificadas con un polímero. Los aerogeles de sílice se preparan a partir de la copolimerización de tetraetilortosilicato con 3-aminopropiltriethoxisilano y, a continuación, se modifican utilizando un polímero derivado del diisocianato de tolueno. El éxito de la preparación del mismo reside en un eficiente control del encogimiento durante la etapa de secado. Dicho secado se realiza a presión ambiente primero a temperatura ambiente y, después, a 60°C (apartado 2).

El documento D03 describe un nanocomposite monolítico con una resistencia al encogimiento mejorada para su uso en columnas capilares. La preparación de dicho nanocomposite in situ comprende la funcionalización de la pared interna de la columna capilar y, a continuación, la formación en el interior de dicha columna de un monolito capaz de interaccionar con la superficie de la pared funcionalizada [párrafos [0012]-[0044].

El documento D04, relativo a la fotopolimerización de acrilamida como forma de funcionalizar monolitos de sílice, describe un procedimiento de obtención de rellenos de sílice que comprende la preparación de una mezcla de tetrametoxisilano y metiltrimetoxisilano con ácido acético, polietilenglicol y urea, su calentamiento y agitación a 40°C y el relleno de columnas capilares bajo N₂ para formar los monolitos de sílice que, posteriormente se derivatizan para unir covalentemente acrilamida a la superficie (apartado 2).

Así, por tanto, ningún documento D01-D04 ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento de preparación de rellenos de sílice que comprenda las etapas y las condiciones experimentales recogidas en las reivindicaciones 1-17. Además, dicha procedimiento de preparación no sería obvio para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-17 es nuevo e implica actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.