

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 731**

51 Int. Cl.:

C01B 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2013 PCT/US2013/061154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO2014055275**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2013 E 13771725 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2903935**

54 Título: **Composiciones y procedimientos para la síntesis de sílices mesoporosos cúbicos que tienen morfología de tipo "fideo"**

30 Prioridad:

01.10.2012 US 201261708224 P

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

19.06.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**AKOLEKAR, DEEPAK y
BOLLAPRAGADA, PHANI KIRAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 617 731 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones y procedimientos para la síntesis de sílices mesoporosas cúbicas que tienen morfología de tipo "fideo"

Antecedentes**5 Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de las sílices mesoporosas. Más en particular, versa sobre sílices mesoporosas que tienen sistemas de canales tridimensionales.

Antecedentes de la técnica

10 Hace muchos años que los materiales mesoporosos resultan conocidos para los investigadores, y son usados para diversas aplicaciones. En general, estos materiales son materiales sólidos inorgánicos caracterizados por una estructura porosa que está formada por canales o poros, que frecuentemente tienen diámetros medios en un intervalo general entre 2 y 50 nanómetros (nm). Los poros pueden ser uniformes, con diámetros de poro constantes, o no uniformes, con diversos diámetros de poro. La estructura porosa permite una gran área superficial interna con capacidad adsorptiva de especies moleculares que sean capaces de entrar en los poros. Los poros pueden ser
15 tridimensionales, penetrando esencialmente en todo el volumen del material sólido.

Los materiales mesoporosos pueden ser amorfos o cristalinos. Ejemplos de materiales mesoporosos incluyen silicatos puros o aluminosilicatos cristalinos sintéticos o naturales. Los tales también pueden ser denominados aluminosilicatos de entramado, basándose el entramado en una red tridimensional de tetraedros de $[(Al,Si)_4]$ que están ligados entre sí, en las esquinas, mediante átomos de oxígeno compartidos.

20 Sin embargo, pese a la aplicación con éxito de tales materiales de sílice mesoporosa, o potencialmente mesoporosa, en ciertas aplicaciones, algunos de estos materiales adolecen de propiedades o prestaciones que distan de ser deseables, incluyendo, sin limitación, dispersión en un medio deseado dado, difusión o selectividad en operaciones de separación y/o contacto con adsorbatos y/o reactantes, y/o de otras dificultades en su uso en procesos industriales específicos. En vista de lo anterior, resulta deseable desarrollar nuevos medios de modificación de
25 materiales mesoporosos a base de sílice para reducir o eliminar uno o más de estos problemas o limitaciones.

Lingdong Kong et al., en *Microporous and Mesoporous Materials*, 81 (2005) 251-257, investigaron y describieron un ejemplo de la síntesis de sílice MCM-48 mesoporosa en un método de creación de plantillas con tensioactivos ternarios.

Compendio de la invención

30 En un aspecto, la invención es una composición que comprende una sílice mesoporosa que tiene una estructura de canales tridimensionales de entramado de tipo MCM-48, según define la Asociación Internacional de Zeolitas, y que tiene como propiedades adicionales una longitud que oscila entre 3 micrómetros (μm) y $10 \mu m$ y una anchura que oscila entre 300 nm y $10 \mu m$, con la condición de que la proporción entre longitud y anchura caracterice una relación de forma que oscile entre 1 y 300 y la morfología sea sustancialmente cilíndrica; y que, además, tenga un área
35 superficial Brunauer-Emmett-Teller entre 1300 metros cuadrados por gramo (m^2/g) y $1500 m^2/g$, un diámetro medio de poro entre 20 angstroms (Å) y 26 Å , y un volumen medio de poro que oscila entre 0,7 centímetros cúbicos por gramo (cm^3/g) y $1,1 cm^3/g$.

En otro aspecto, la invención es un procedimiento de preparación de un catalizador mesoporoso que comprende poner en contacto, como componentes de partida, (1) una plantilla direccionadora de una primera estructura
40 seleccionada del grupo constituido por hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio y combinaciones de los mismos; (2) agua; (3) una plantilla direccionadora de una segunda estructura seleccionada del grupo constituido por bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), cloruro de hexadeciltrimetilamonio; hidróxido hidratado de hexadeciltrimetilamonio, p-toluenosulfonato de hexadeciltrimetilamonio, bis-sulfonato de hexadeciltrimetilamonio y combinaciones de los mismos; (4) una plantilla
45 direccionadora de la morfología seleccionada del grupo constituido por poloxámeros que tienen un peso molecular promedio en peso que oscila entre 5.000 daltones (Da) y 20.000 Da; y (5) una fuente de sílice; en ausencia sustancial de un disolvente alcohólico; bajo condiciones tales que se forme una sílice mesoporosa que tiene una estructura de canales tridimensionales. En realizaciones particulares, la sílice mesoporosa está caracterizada por tener una estructura de canales tridimensionales y una morfología sustancialmente cilíndrica, con una longitud que
50 oscila entre $3 \mu m$ y $10 \mu m$ y una anchura que oscila entre 300 nm y $10 \mu m$; con la condición de que la proporción entre longitud y anchura caracterice una relación de forma que oscile entre 1 y 300; y que, además, tenga un área superficial Brunauer-Emmett-Teller que oscile entre $1300 m^2/g$ y $1500 m^2/g$; un diámetro medio de poro que oscile entre 20 Å y 26 Å ; y un volumen medio de poro que oscile entre $0,7 cm^3/g$ y $1,1 cm^3/g$.

Descripción detallada de las realizaciones

La invención produce sílices mesoporosas que tienen una morfología cuya descripción alternativa es la de ser “sustancialmente de tipo fideo”, que tienen una longitud y una anchura controlables y, por lo tanto, ofrecen mayor control en su uso en aplicaciones que incluyen, sin limitación, separaciones de gases, en dispositivos electrónicos con fines tales como la regulación del flujo de corriente y la estabilidad térmica, y para la liberación de fármacos y fragancias, la detección de gas, la eliminación de metales pesados y la purificación de agua. Según se usa la expresión en la presente memoria, “sustancialmente de tipo fideo” significa que es “sustancialmente cilíndrico”, definiéndose en la presente memoria el término “sustancialmente” como equivalente a la palabra “predominantemente”, significando que, tras una inspección visual de micrografías electrónicas de transmisión (MET) de las mismas, las sílices parecen estar configuradas, en un grado mayor, como cilindros. Además, tanto “sustancialmente de tipo fideo” como “sustancialmente cilíndrico” caracterizan realizaciones particulares en las que la longitud es igual o mayor que la anchura (es decir, teniendo una relación de forma que oscila entre 1 y 300) y que, por lo tanto, por definición, requieren que la morfología sea tal que sea calculable una relación de forma al efecto. Por último, la expresión “de tipo fideo”, en particular, reconoce que, en ciertas realizaciones particulares, pero no limitantes, existe la tendencia a que las sílices mesoporosas parezcan rizadas.

La sílice mesoporosa puede ser preparada de manera eficaz mediante un procedimiento que, generalmente, se define como que incluye el contacto de al menos cinco (5) componentes. Estos componentes son (1) una plantilla direccionadora de una primera estructura seleccionada del grupo constituido por hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y combinaciones de los mismos; (2) agua; (3) una plantilla direccionadora de una segunda estructura seleccionada del grupo constituido por bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), cloruro de hexadeciltrimetilamonio; hidróxido hidratado de hexadeciltrimetilamonio, p-toluenosulfonato de hexadeciltrimetilamonio, bis-sulfonato de hexadeciltrimetilamonio y combinaciones de los mismos; (4) una plantilla direccionadora de la morfología seleccionada del grupo constituido por poloxámeros que tienen un peso molecular promedio en peso que oscila entre 5.000 Da y 20.000 Da; y (5) una fuente de sílice. El agua sirve para facilitar la formación del producto deseado de sílice mesoporosa.

Se hace notar que “direccionadora de estructura” y “direccionadora de morfología” se diferencian según las definiciones de “estructura” y “morfología”. Según se usa en la presente memoria, “estructura” se refiere al entramado molecular del material de silicato, incluyendo, por ejemplo, los elementos, la forma de la molécula, los tipos de enlace y las cargas. Esto puede ser representado, por ejemplo, mediante una fórmula estructural. En contraste con esto, “morfología” se refiere a la forma general en bruto de la partícula que se forma cuando se unen varias moléculas. La morfología puede verse fácilmente tras la inspección visual de, por ejemplo, micrografías electrónicas de transmisión (MET).

Lo más conveniente es que las fuentes de cada uno de los componentes sean mediante la adquisición comercial, o mediante preparación directa antes de su uso en la invención. Por ejemplo, la plantilla direccionadora de una primera estructura puede ser seleccionada entre hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y combinaciones de los mismos, siendo particularmente preferido el TMAOH. La preparación de estos puede realizarse mediante cualquier medio eficaz, incluyendo, en un ejemplo no limitante, hidrólisis de cetiloduro de tetrametilamonio (TMACl), bromuro de tetrametilamonio (TMABr), bromuro de tetraetilamonio (TEABr) o bromuro de tetrapropilamonio (TPABr), respectivamente.

Preferentemente, el agua usada en la invención es agua desionizada (DI).

La plantilla direccionadora de una segunda estructura también puede ser adquirida comercialmente o ser preparada antes de su uso en la invención. Por ejemplo, cuando se selecciona como plantilla direccionadora preferente de una segunda estructura bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), puede ser preparado bromando un compuesto hexadecílico de amonio cuaternario. Alternativamente, en el procedimiento de la invención pueden emplearse compuestos relacionados basados en compuestos de trimetilamonio cuaternario, incluyendo cloruro de hexadeciltrimetilamonio, hidróxido hidratado de hexadeciltrimetilamonio, p-toluenosulfonato de hexadeciltrimetilamonio, bis-sulfonato de hexadeciltrimetilamonio y combinaciones de los mismos.

También se incluye como material de partida al menos un tensioactivo copolimérico en bloques. Este material es crucial por su papel como plantilla direccionadora de la morfología. Idealmente, el poloxámero es no iónico y tiene un peso molecular promedio en peso que oscila entre 5.000 Da y 20.000 Da, más idealmente entre 5.000 Da y 13.000 Da, aún más idealmente entre 5.500 Da y 12.500 Da. En general, los tensioactivos más lineales pueden ser útiles para aumentar la longitud del producto. Ejemplos adecuados no limitantes pueden incluir PLURONIC P-123, PLURONIC F-127 y combinaciones de los mismos. PLURONIC es una marca comercial de BASF Corporation. PLURONIC P-123 es un copolímero tribloque a base de poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol) que tiene un peso molecular de aproximadamente 5.800 Da. El PLURONIC F-127 se describe como un poliol tensioactivo hidrófilo no iónico que tiene un bloque central hidrófobo y un peso molecular de aproximadamente 12.500 Da. Tales materiales, es decir, tensioactivos copoliméricos en bloques, son denominados generalmente poloxámeros. En realizaciones particularmente preferentes, puede emplearse una combinación de PLURONIC P-123 y PLURONIC F-127.

La fuente de sílice puede ser cualquiera conocida convencionalmente, tal como sílice ahumada, sílice coloidal, silicato sódico, ortosilicato tetraetilico (TEOS) o una combinación de los mismos. En realizaciones preferentes, puede emplearse una sílice que tenga una gran área superficial Brunauer-Emmett-Teller, preferentemente al menos 100 m²/g, más preferentemente al menos 120 m²/g, y aún más preferentemente al menos 150 m²/g. Las fuentes de sílice pueden ser, por ejemplo, fuentes orgánicas, tales como cascarillas de arroz, y/o fuentes minerales, tales como arena, cuarcita, talco y mica.

Al preparar los materiales de sílice mesoporosa de la invención, se combinan los componentes requeridos (1)-(5) de modo que el contacto entre ellos sea tan amplio y continuo como sea posible durante un periodo de tiempo hasta que se formen los productos de la invención hasta un grado deseado, preferentemente en el rendimiento máximo de los mismos o cerca. Ello se lleva a cabo convenientemente, en una realización particularmente preferente, añadiendo los componentes, en el orden (1)-(5) tal como se han dado anteriormente y según se ejemplifica en los Ejemplos 3 y 4 en la presente memoria. Durante este procedimiento, los componentes son idealmente agitados conjuntamente, preferentemente a una velocidad calificada de "vigorosa", que se define que se encuentra entre 300 revoluciones por minuto (rpm) y 700 rpm. La velocidad de agitación facilita el procedimiento de síntesis. En realizaciones preferentes, la temperatura durante el periodo de síntesis se mantiene idealmente en un intervalo entre 25 grados Celsius (°C) y 190°C, y más idealmente entre 25°C y 170°C. El periodo de síntesis puede oscilar entre 5 horas (h) y 100 h, y preferentemente entre 10 h y 40 h, y la presión puede oscilar entre 101 kilopascales (kPa) y 1000 kPa.

Las proporciones de los componentes de partida son idealmente controladas para garantizar la formación de las composiciones de la invención. En general, para 1 mol de la fuente seleccionada de sílice, la cantidad de la plantilla direccionadora de una primera estructura puede oscilar idealmente entre 0,1 moles y 0,5 moles. La cantidad de agua puede oscilar entre 20 moles y 80 moles, y preferentemente entre 40 moles y 70 moles. La cantidad de la plantilla direccionadora de una segunda estructura puede oscilar entre 0,25 moles y 0,5 moles. La cantidad total de la plantilla direccionadora de la morfología (poloxámero) puede oscilar entre 0,0001 moles y 0,7 moles, preferentemente entre 0,4 moles y 0,6 moles, más preferentemente 0,5 moles. Cuando se usa una combinación de PLURONIC P-123 y PLURONIC F-127 como plantilla direccionadora de la morfología, resulta particularmente deseable que la cantidad de PLURONIC P-123 oscile entre 0,0001 moles y 0,2 moles y que la cantidad de PLURONIC F-127 oscile entre 0,0001 moles y 0,3 moles. Puede encontrarse una dirección útil adicional en una proporción molar preferente entre PLURONIC P-123 y PLURONIC F-127 que oscila entre 1,6:1 y 2500:1; entre CTAB (u otra plantilla direccionadora de una segunda estructura) y PLURONIC P-123 que oscile entre 15:1 y 522:1; y entre CTAB (u otra plantilla direccionadora de una segunda estructura) y PLURONIC F-127 que oscile entre 10:1 y 990:1.

Opcionalmente, puede incluir un componente adicional, un promotor, en algunas realizaciones menos preferentes entre los materiales de partida, particularmente cuando se selecciona ortosilicato tetraetilico (TEOS) como fuente de sílice. Tales promotores pueden ser seleccionados de un álcali y de nitratos, sulfatos, cloruros alcalinos y combinaciones de los mismos, incluyendo, en un ejemplo no limitante, nitrato sódico (NaNO₃). Estos materiales pueden contribuir a acelerar el crecimiento de cristales en patrones definidos, y también pueden proporcionar estabilidad térmica a los materiales mesoporosos. Sin embargo, tales promotores pueden resultar menos deseables o incluso nocivas para lograr la morfología deseada de tipo fideo en la que se emplean fuentes de sílice tales como sílice ahumada. Si se usa un promotor, una cantidad deseada está, preferentemente, entre más de 0 moles hasta 0,3 moles, para 1 mol de sílice.

De particular importancia en la presente invención es que el alcohol, en cualquier forma, esté sustancialmente ausente de la mezcla de síntesis. En particular, esto quiere decir que no se use alcohol en la misma como disolvente. Tal ausencia es idealmente esencialmente absoluta, pero puede tolerarse, y se encuentra dentro de la definición de "ausencia sustancial" de disolvente alcohólico, la presente de alcohol en cantidades traza, inferiores al 0,2 por ciento en peso. Incluida en la definición de alcoholes figura cualquier material orgánico que tenga un grupo funcional hidroxilo, con la excepción de los específicamente nombrados como posibles selecciones de plantillas direccionadoras de las estructuras primera o segunda.

Una vez que se observa visualmente la síntesis del producto, el producto puede ser filtrado y lavado usando medios y métodos bien conocidos para los expertos en la técnica. Resulta deseable el filtrado usando un medio adecuado de filtro, preferentemente de un tamaño de malla estadounidense entre 650 y 2000, seguido por lavados en agua DI. Preferentemente, también pueden emplearse un secado usando medios convencionales y temperaturas que oscilan entre 80°C y 100°C, con o sin calcinaciones subsiguientes a temperaturas que oscilan entre 500°C y 650°C (con o sin vapor), para aumentar la porosidad del material final de sílice mesoporosa.

El producto final es, en realizaciones preferentes, una sílice mesoporosa que tiene características físicas excepcionales. En general, se puede describir que estas características incluyen una estructura de canales tridimensionales, con una longitud que oscila entre 3 µm y 10 µm, preferentemente entre 4 µm y 10 µm, y una anchura que oscila entre 300 nm y 10 µm, preferentemente entre 500 nm y 10 µm, con la condición de que la proporción entre longitud y anchura caracterice una relación de forma que oscile entre 1 y 300, preferentemente entre 5 y 300. Además, la sílice mesoporosa presenta idealmente un área superficial Brunauer-Emmett-Teller que oscila entre 1300 m²/g y 1500 m²/g, y preferentemente entre 1350 m²/g y 1450 m²/g; un diámetro medio de poro que

oscila entre 20 Å y 26 Å, y preferentemente entre 22 Å y 25 Å; y un volumen medio de poro que oscila entre 0,7 cm³/g y 1,1 cm³/g, preferentemente entre 0,7 cm³/g y 0,9 cm³/g, y aún más preferentemente entre 0,74 cm³/g y 0,89 cm³/g. Debido a estas características se puede visualizar convenientemente que los materiales de la invención tienen una morfología “de tipo fideo”, siendo los “poros” canales esencialmente tridimensionales en los materiales sustancialmente cilíndricos.

La sílice mesoporosa deseada también tiene un entramado de tipo MCM-48, según define la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA). Esto quiere decir que, aunque su estructura bicontinua sigue centrada en la superficie mínima de giroide (es decir, es “cúbica”), como ocurre en todas las sílices MCM-48, su configuración en bruto varía con respecto a otros materiales MCM-48 conocidos, que son esféricos, semicirculares o irregulares. Tales configuraciones generalmente proporcionan menor área superficial, menores diámetros medios de poro y menores volúmenes de poro que los de las composiciones de la invención. Por lo tanto, se prevé que tales materiales MCM-48 adicionales sean menos útiles y/o menos selectos para diversas aplicaciones, tales como las que implican transporte y liberación, según se ha descrito anteriormente en la presente memoria, que las composiciones de la invención. La confirmación de las características físicas dadas puede ser con medios inmediatamente conocidos a los expertos en la técnica, incluyendo, en un ejemplo no limitante, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia infrarroja de transmisión de Fourier (FTIR), espectroscopia de transmisión Raman de Fourier (FT-Raman) y/o resonancia magnética nuclear (por ejemplo, mediciones de adsorción de nitrógeno).

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo, EjC. 1)

Composición molar de la mezcla: 1,0 TEOS; 0,65 CTAB; 0,5 NaOH; 62 H₂O; 0,1 NaNO₃.

Se mezclan 10 moles de ortosilicato tetraetilico (TEOS) con 50 mililitros (mL) de agua DI y la mezcla es vigorosamente agitada, a una velocidad en el intervalo entre 300 rpm y 700 rpm, durante 1 h a 35°C, luego se añaden 0,9024 g de NaOH seguido por 0,3835 g de NaNO₃ como promotor. Después de otra 1 h de agitación vigorosa a 35°C, se añaden 10,69 g de CTAB a la mezcla y la agitación continúa a 95°C durante 1 h adicional. Por último, la mezcla es calentada en un autoclave en condiciones estáticas a 125°C durante 24 h. El producto resultante es filtrado, lavado con agua DI y secado a 100°C.

Ejemplo 2 (comparativo, EjC. 2)

Composición molar de la mezcla: 1,0 SiO₂; 0,317 TMAOH; 0,45 CTAB; 67 H₂O.

Se diluyen 6,16 g de TMAOH (solución al 25 por ciento en peso (% en peso) en H₂O) con 59,36 g adicionales de agua DI antes de añadirle 9,424 g de CTAB con agitación vigorosa. Después de 15 minutos (min), se añaden 3,2 g de sílice ahumada (AEROSIL aerogel; AEROSIL es una marca comercial de Evonik Industries). La agitación continúa durante 30 min adicionales y el gel obtenido es transferido a un autoclave revestido de TEFLON. El gel es calentado estáticamente en el autoclave a 132°C durante 40 h a presión autógena.

Ejemplo 3 (inventivo, Ej. 3)

Composición molar de la mezcla: 1,0 SiO₂; 0,317 TMAOH; 0,307 CTAB; 0,000588 PLURONIC P-123; 67 H₂O.

Se diluyen 6,16 g de TMAOH (solución al 25 por ciento en peso (% en peso) en H₂O) con 59,36 g adicionales de agua DI antes de añadirle 6,424 g de CTAB y 3,41 g de PLURONIC P-123 con agitación vigorosa. Después de 15 min, se añaden 3,2 g de sílice ahumada (AEROSIL). La agitación continúa durante 30 min adicionales y el gel obtenido es transferido a un autoclave revestido de TEFLON. El gel es calentado estáticamente en el autoclave a 132°C durante 40 h a presión autógena.

Ejemplo 4 (inventivo, Ej. 4)

Composición molar de la mezcla: 1,0 SiO₂; 0,317 TMAOH; 0,307 CTAB; 0,000311 PLURONIC F-127; 67 H₂O.

Se diluyen 6,16 g de TMAOH (solución al 25 por ciento en peso (% en peso) en H₂O) con 59,36 g adicionales de agua DI antes de añadirle 6,424 g de CTAB y 3,98 g de PLURONIC F-127 con agitación vigorosa. Después de 15 min, se añaden 3,2 g de sílice ahumada (AEROSIL). La agitación continúa durante 30 min adicionales y el gel obtenido es transferido a un autoclave revestido de TEFLON. El gel es calentado estáticamente en el autoclave a 132°C durante 40 h a presión autógena.

Ejemplo 5 (comparativo, EjC. 5)

Composición molar de la mezcla: 1,0 SiO₂; 0,250 CTAB; 0,02 PLURONIC P-123; 0,50 NaOH; 61 H₂O.

5 Se disuelven 4,11 g de CTAB y 5,23 g de PLURONIC P-123 homogéneamente en agua DI y la mezcla es agitada vigorosamente durante 40 min a 35°C. Se añaden a la mezcla 0,90 g de NaOH. Después de 5 min, se añaden gota a gota 10 mL de TEOS con agitación vigorosa. La agitación continúa durante 2 h, y la mezcla es transferida a un autoclave revestido de TEFLON. El gel es calentado estáticamente en el autoclave a 132°C durante 40 h a presión autógena.

Ejemplo 6 (comparativo, EjC. 6)

Composición molar de la mezcla: 1,0 SiO₂; 0,150 CTAB; 0,0125 PLURONIC P-123; 0,50 NaOH; 61 H₂O.

10 Se disuelven 2,055 g de CTAB y 3,271 g de PLURONIC P-123 homogéneamente en 50 g de agua DI y la mezcla es agitada vigorosamente durante 40 min a 35°C. A continuación, se añaden a la mezcla 0,902 g de NaOH. Después de 5 min, se añaden gota a gota 10 mL de TEOS con agitación vigorosa. La agitación continúa durante 2 h, y la mezcla es transferida a un autoclave revestido de TEFLON. El gel es calentado estáticamente en el autoclave a 0°C durante 56 h a presión autógena.

15 **Ejemplo 7 (comparativo, EjC. 7)**

20 Las composiciones de sílice mesoporosa preparadas en los Ejemplos comparativos 1, 2, 5 y 6 y en los Ejemplos 3 y 4 son caracterizadas usando como métodos difracción de rayos X (XRD), área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mediante fisiorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Se graban patrones de XRD de todas las muestras en el instrumento PANanalytical y el difractorómetro X'pert PRO de rayos X usando una fuente de radiación de cobre. Las isotermas de nitrógeno se determinan usando un instrumento SEM Leica 440. Se graban micrografías MET usando un instrumento Jeol 2010. La Tabla 1 proporciona la composición, la morfología y el tamaño del cristal, el área superficial, el volumen del poro y el diámetro medio de poro de las sílices mesoporosas caracterizadas.

Tabla 1: Características de las sílices mesoporosas 1-6

Ejemplo o comparativo	Composición	Morfología y tamaño del cristal	Área superficial (BET), m ² /g	Volumen de poro, cm ³ /g	Diámetro medio de poro, nm
EjC. 1	1,0 TEOS; 0,65 CTAB; 0,5 NaOH; 62 H ₂ O, 0,1 NaNO ₃	Esférico, ~300 nm*	1425	1,077	23,55
EjC. 2	1,0 SiO ₂ ; 0,317 TAOH; 0,45 CTAB; 67 H ₂ O	Semicircular, >5 µm*	1349	0,64	21,94
Ej. 3	1,0 SiO ₂ ; 0,317 TMAOH; 0,307 CTAB; 0,000588 PLURONIC P-123; 67 H ₂ O	En forma de fideo, anchura ~300 nm, longitud >7 µm**	1438	0,74	22,6
Ej. 4	1,0 SiO ₂ ; 0,317 TMAOH; 0,307 CTAB; 0,000311 PLURONIC F-127; 67 H ₂ O	En forma de fideo, anchura > 3 µm, longitud 7 µm***	1359	0,84	24,1
EjC. 5	1,0 TEOS; 0,3 CTAB; 0,02 PLURONIC P-123; 0,5 NaOH; 61 H ₂ O	Esférico, 200-600 nm*	1094	0,79	27,0
EjC. 6	1,0 TEOS; 0,125 CTAB; 0,0125 PLURONIC P-123; 0,5 NaOH; 61 H ₂ O	Irregular, ~3 µm*	1223	0,76	22,5

25 * Estas morfologías son tales que puede calcularse una relación de forma al efecto.

** La relación de forma calculada mayor que 23.

*** La relación de forma calculada hasta 2,3.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una sílice mesoporosa que tiene una estructura de canales tridimensionales con entramado de tipo MCM-48, según define la Asociación Internacional de Zeolitas, y que tiene como propiedades adicionales una longitud que oscila entre 3 micrómetros y 10 micrómetros y una anchura que oscila entre 300 nanómetros y 10 micrómetros, con la condición de que la proporción entre longitud y anchura caracterice una relación de forma que oscile entre 1 y 300 y la morfología sea sustancialmente cilíndrica; y que, además, tenga un área superficial Brunauer-Emmett-Teller entre 1300 metros cuadrados por gramo y 1500 metros cuadrados por gramo, un diámetro medio de poro entre 20 angstroms y 26 angstroms, y un volumen medio de poro que oscila entre 0,7 centímetros cúbicos por gramo y 1,1 centímetros cúbicos por gramo.
2. La composición de la reivindicación 1 en la que la sílice mesoporosa está caracterizada por al menos una propiedad seleccionada entre el grupo constituido por una longitud entre 4 micrómetros y 10 micrómetros, una anchura entre 500 nm y 10 micrómetros, una relación de forma entre 5 y 300, un área superficial Brunauer-Emmett-Teller entre 1350 metros cuadrados por gramo y 1450 metros cuadrados por gramo, un diámetro medio de poro entre 22 angstroms y 25 angstroms, un volumen medio de poro entre 0,75 centímetros cúbicos por gramo y 0,9 centímetros cúbicos por gramo, y combinaciones de los mismos.
3. La composición de las composiciones 1 o 2 en la que la sílice mesoporosa presenta, además, una morfología rizada.
4. Un procedimiento de preparación de una sílice mesoporosa que comprende poner en contacto, como componentes de partida:
- (1) una plantilla direccionadora de una primera estructura seleccionada del grupo constituido por hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio y combinaciones de los mismos;
 - (2) agua;
 - (3) una plantilla direccionadora de una segunda estructura seleccionada del grupo constituido por bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio; hidróxido hidratado de hexadeciltrimetilamonio, p-toluenosulfonato de hexadeciltrimetilamonio, bis-sulfonato de hexadeciltrimetilamonio y combinaciones de los mismos;
 - (4) una plantilla direccionadora de la morfología seleccionada del grupo constituido por poloxámeros que tienen un peso molecular promedio en peso que oscila entre 5.000 daltones y 20.000 daltones; y
 - (5) una fuente de sílice;
- en ausencia sustancial de un disolvente alcohólico;
- bajo condiciones tales que se forme una sílice mesoporosa que tiene una estructura de canales tridimensionales y una morfología sustancialmente cilíndrica.
5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que
- la plantilla direccionadora de una primera estructura es hidróxido de tetrametilamonio;
 - la plantilla direccionadora de una segunda estructura es bromuro de cetiltrimetilamonio; y
 - la plantilla direccionadora de la morfología es una combinación de componentes
- (a) un copolímero tribloque no iónico basado en poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol) que tiene un peso molecular de 5.800 daltones, y
 - (b) un poliol tensioactivo no iónico hidrófilo que tiene un bloque hidrófobo y un peso molecular de 12.500 daltones.
6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que los componentes (a) y (b) está en una proporción molar de (a):(b) que oscila entre 1,6:1 y 2500:1.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 en el que en función de un molde la sílice, la cantidad de la plantilla direccionadora de una primera estructura oscila entre 0,1 moles y 0,5 moles; la cantidad de agua oscila entre 20 moles y 80 moles; la cantidad de la plantilla direccionadora de una segunda estructura oscila entre 0,25 moles y 0,5 moles; y la cantidad de la plantilla direccionadora de la morfología oscila entre 0,0001 moles y 0,7 moles.

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7 en el que los componentes de partida se combinan en el orden (1) a (5), siendo (1) el primer y (5) el último, y en el que, además, los componentes de partida son agitados a una velocidad que oscila entre 300 revoluciones por minuto y 700 revoluciones por minuto mientras se forma la sílice mesoporosa.
- 5 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8 en el que las condiciones se seleccionan del grupo constituido por una temperatura que oscila entre 25°C y 190°C; un tiempo que oscila entre 5 horas to 100 horas; una presión que oscila entre 101 kilopascales y 1000 kilopascales; y combinaciones de los mismos.