

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 789 579**

51 Int. Cl.:

C09K 11/06 (2006.01)

C01B 39/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2017** E 17183382 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020** EP 3434748

54 Título: **Método para preparar un material de zeolita L que aloja por lo menos un tipo de molécula huésped**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2020

73 Titular/es:
MERZ+BENTELI AG (100.0%)
Freiburgstrasse 616
3172 Niederwangen, CH

72 Inventor/es:

HUBER, STEFAN

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 789 579 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

Método para preparar un material de zeolita L que aloja por lo menos un tipo de molécula huésped

5 La presente invención se refiere a un método para preparar un material hospedante-huésped de zeolita L que aloja por lo menos un tipo de molécula huésped.

10 Los cristales de zeolita L que presentan unos canales de paso rectos pueden actuar como hospedantes para la organización supramolecular de moléculas, complejos, agrupamientos, y partículas de tamaño cuántico. Estas propiedades pueden usarse, por ejemplo, en el desarrollo de dispositivos tales como diodos emisores de luz plásticos infrarrojos para una utilización en telecomunicaciones, materiales nanoestructurados de colorantes para el almacenamiento óptico de datos, o para la mejora de las propiedades fisicoquímicas de un polímero. Por ejemplo, el documento EP 1 873 202 describe un material híbrido de zeolita-polímero transparente que comprende cristales de zeolita L que contienen moléculas huésped dispersas en un polímero que puede usarse en dispositivos ópticos.

15 Es conocido que los materiales de zeolita L cargados con colorante son adecuados para una amplia variedad de aplicaciones. El documento WO 02/36490 describe el uso de material de zeolita L cargado de colorante como pigmentos de tinte luminiscentes con brillo y estabilidad extremadamente altos, como material de centelleo con sensibilidad y versatilidad extremadamente altas y como dispositivos ópticos luminiscentes, tales como láseres de tinte con unas dimensiones de unos pocos cientos de nanómetros, agujas para microscopios de barrido de campo cercano, y otros dispositivos ópticos altamente integrados.

20 Debido a la mayor estabilidad de los colorantes fluorescentes en los canales de zeolita L en comparación con el propio colorante en disolución o en un material compuesto plástico, los sistemas de pigmento de zeolita L cargados de colorante y los sistemas de antena de zeolita L cargados de colorante son muy adecuados como pigmentos en concentradores de luminiscencia o dispersores de luminiscencia como se describe en el documento WO2010/009560.

25 Sin embargo, es bastante difícil encontrar condiciones de carga adecuadas ya que los canales de la zeolita L deberían contener preferentemente solo las moléculas huésped durante el proceso de inserción y no más moléculas. En particular, la presencia de oxígeno, agua y disolventes orgánicos, tales como etanol o metanol, puede conducir a la descomposición de colorantes orgánicos a alta temperatura durante el proceso de inserción. Además, los disolventes orgánicos tales como el metanol y el etanol ocupan una gran cantidad de espacio dentro del canal y, por lo tanto, evitan que los colorantes entren en los canales de la zeolita L.

30 En particular, las grandes moléculas de colorante orgánico, que son de gran interés comercial, son muy difíciles de insertar en las cavidades de la zeolita L. Pengpeng Cao et al. describen en Chem. Eur. J. 2016, 22, 4046-4060, "supramolecular organization of dye molecules in zeolite L channels: synthesis, properties and composite materials", un método para preparar tales zeolitas cargadas de colorante. Según este método, los colorantes se insertan en los canales de zeolita mediante absorción en una ampolla evacuada y calentada. La inserción del colorante se lleva a cabo a vacío a temperaturas entre 180°C y 260°C con periodos de tiempo comprendidos entre 24 h y 72 h, dependiendo de las moléculas de colorante y la carga deseada. Sin embargo, debido al uso de ampollas, solo se pueden obtener unos pocos cientos de mg del producto. Además, el tiempo de inserción es muy largo y la eficiencia de inserción es baja, lo que aumenta aún más los costes de producción.

35 Por lo tanto, es un problema de la presente invención proporcionar un método que permita una producción rápida y eficaz de cristales de zeolita L que alojen por lo menos un tipo de molécula huésped a gran escala.

40 El problema se resuelve mediante el método según la reivindicación 1. Otras formas de realización preferidas están sujetas a las reivindicaciones dependientes.

45 Sorprendentemente, se descubrió que el material hospedante-huésped de zeolita L que aloja por lo menos un tipo de molécula huésped se puede producir de una manera muy eficiente, rápida y económica. El método según la presente invención incluye las siguientes etapas:

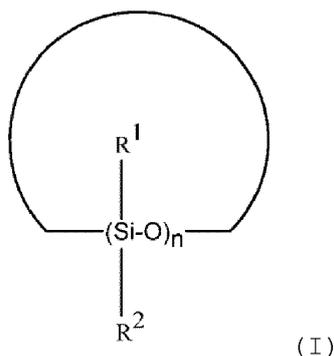
- 50 a) obtener una composición que comprende por lo menos un siloxano cíclico y una mezcla de por lo menos un tipo de molécula huésped y cristales de zeolita L que presentan canales de paso rectos,
- 60 b) calentar la composición obtenida en la etapa a) a por lo menos 100°C para incorporar las moléculas huésped en los canales de los cristales de zeolita L.

65 Se ha descubierto que los siloxanos cíclicos pueden disolver por lo menos en parte el por lo menos un tipo de moléculas huésped a la temperatura de inserción, pero al mismo tiempo no pueden entrar en los canales de los cristales de zeolita L. El siloxano cíclico que está presente en estado líquido, transporta la molécula huésped por lo menos parcialmente solubilizada a la abertura de los canales de zeolita L, que entonces absorben la molécula

huésped. Debido a la presencia del siloxano cíclico, que puede disolver por lo menos parcialmente la molécula huésped a la temperatura de inserción, se puede evitar el complicado y lento proceso de absorción de fase gaseosa en una ampolla de vidrio.

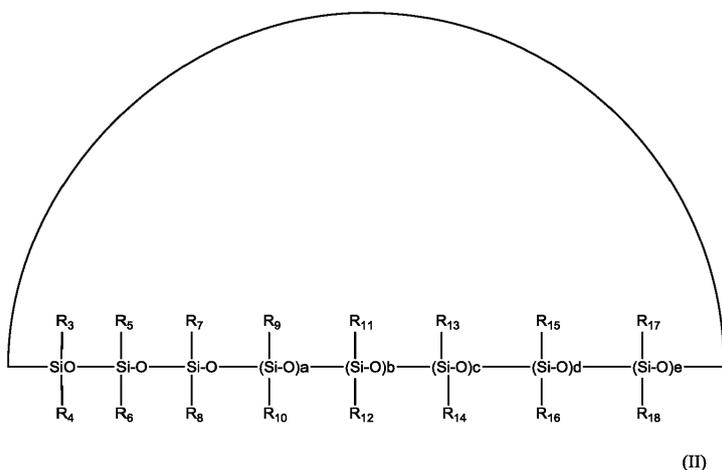
- 5 En la presente invención, los cristales de zeolita L se entienden como aluminosilicatos que tienen canales y/o cavidades paralelas dentro del cristal, y una longitud de cristal de 20 a 7000 nm, preferentemente 30 a 3000 nm. La zeolita L es preferentemente un aluminosilicato poroso de forma cilíndrica. Preferentemente, dependiendo del diámetro de los cristales, comprende de cientos a cientos de miles de canales estrictamente paralelos. Los canales de zeolita L parecen una pila de neumáticos (figuras 1a y 1b). El diámetro de la abertura del canal es de aproximadamente 0.7 nm y el diámetro libre más grande es de aproximadamente 1.3 nm, lo que hace que la zeolita L sea un material hospedante ideal para la organización supramolecular de las moléculas huésped, en particular de los colorantes orgánicos. La zeolita L está disponible comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre HSZ-500KOA de TOSOH Corporation.
- 10
- 15 Además, los cristales de zeolita L se pueden preparar fácilmente siguiendo la síntesis descrita en Pengpeng Cao et al., Chem. Eur. J. 2016, 22, 4046-4060, "supramolecular organization of dye molecules in zeolite L channels: synthesis, properties and composite materials", en particular las páginas 64 y 65, "S11.4 Synthesis and Post-Synthetic Treatment of ZL (Zeolite L, LTL Type)".
- 20 En la patente US nº 3.169.942 se describe un método para la preparación de, entre otros, siloxanos cíclicos usando una zeolita como catalizador.

Preferentemente, el siloxano cíclico es un compuesto de la fórmula I



- 25
- 30 en la que R¹ y R² son, independientemente entre sí, hidrógeno, restos alquilo de C₁ a C₈ lineales o ramificados sustituidos o no sustituidos, restos alqueno de C₂ a C₈ sustituidos o no sustituidos, restos alquino de C₂ a C₈ sustituidos o no sustituidos, restos cicloalquilo de C₅ a C₁₀ sustituidos o no sustituidos, arilo de C₅ a C₁₀ sustituido o no sustituido, que puede contener opcionalmente por lo menos un heteroátomo como O, N, S, Si, y n es un número entero de 3 a alrededor de 20, preferentemente 4 a 10. Los restos pueden estar no sustituidos o sustituidos con halógenos, con flúor, cloro. Preferentemente, R¹ y R² son, independientemente entre sí, metilo, etilo, fluoropropilo o fenilo. Todavía más preferentemente, R¹ y R² son metilo o fenilo.

- 35 Alternativamente, el siloxano cíclico asimismo puede ser un compuesto de la fórmula II



en la que R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, y R¹⁸ son, independientemente entre sí, hidrógeno, restos alquilo de C₁ a C₈ lineales o ramificados sustituidos o no sustituidos, restos alqueno de C₂ a C₈ sustituidos o no sustituidos, restos alquino de C₂ a C₈ sustituidos o no sustituidos, restos cicloalquilo de C₅ a C₁₀ sustituidos o no sustituidos, arilo de C₅ a C₁₀ sustituido o no sustituido, que puede contener por lo

a, b, c, d y e son 0 o 1, y

por lo menos uno de R³, R⁵, R⁷, R⁹, R¹¹, R¹³, R¹⁵ y R¹⁷ y/o

por lo menos uno de R⁴, R⁶, R⁸, R¹⁰, R¹², R¹⁴, R¹⁶ y R¹⁸ son diferentes entre sí.

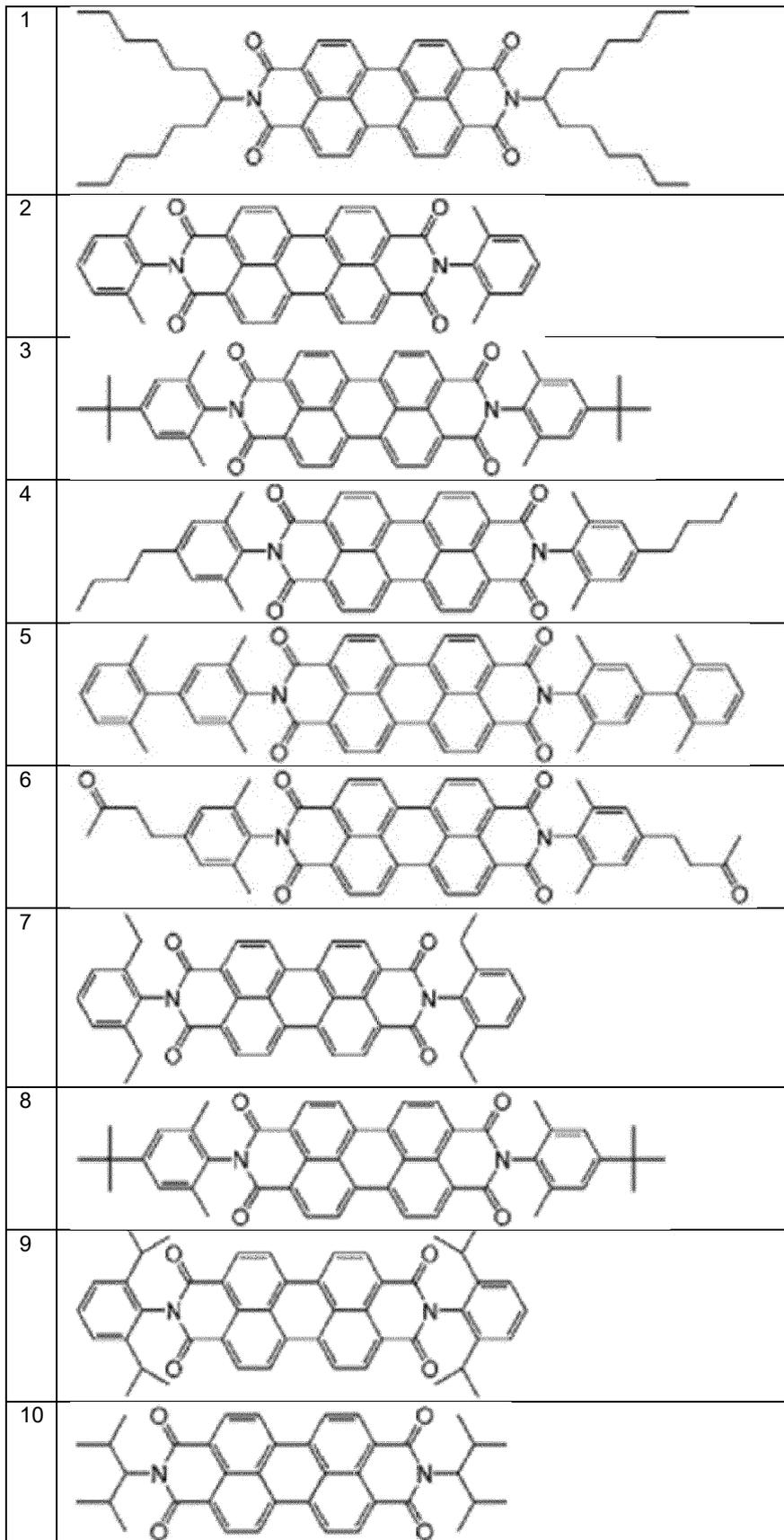
Por ejemplo, en tal siloxano cíclico, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, y R¹⁸ pueden ser todos ellos metilo, R³ puede ser fenilo, y a, b, c, d y e pueden ser todos ellos 1.

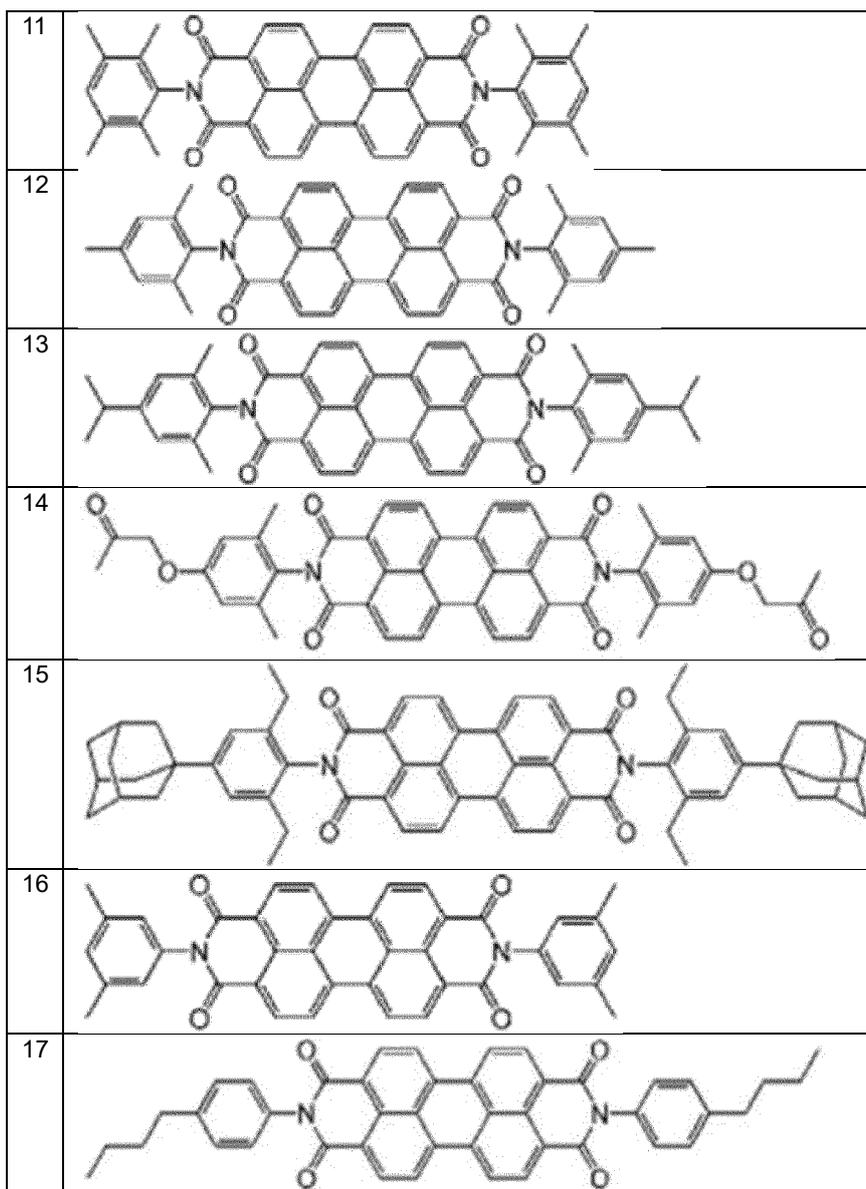
Preferentemente, el siloxano cíclico es un compuesto de fórmula I. Todavía más preferentemente, se selecciona de entre el grupo que consiste en 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5-trietilciclotrisiloxano, 1,3,5-trivinilciclotrisiloxano, 1,3,5-trifenilciclotrisiloxano, hexametilciclotrisiloxano, hexaetilciclotrisiloxano, hexavinilciclotrisiloxano, hexafenilciclotrisiloxano, 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5-trimetil-1,3,5-trifenilciclotrisiloxano, 1,3,5-tris(3,3,3-trifluoropropil)-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetraetilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetравinilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetrafenilciclotetrasiloxano, octametilciclotetrasiloxano, octaetilciclotetrasiloxano, octavinilciclotetrasiloxano, octafenilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetравinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrafenilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetraquis(3,3,3-trifluoropropil)-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7,9-pentametilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentaetilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentavinilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentafenilciclopentasiloxano, decametilciclopentasiloxano, decafenilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentavinil-1,3,5,7,9-pentametilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentametil-1,3,5,7,9-pentafenilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9,11-hexametilciclohexasiloxano, 1,3,5,7,9,11-hexaetilciclohexasiloxano, 1,3,5,7,9,11-hexavinilciclohexasiloxano, 1,3,5,7,9,11-hexafenilciclohexasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, dodecavinilciclohexasiloxano y dodecafenilciclohexasiloxano, o mezclas de los mismos. Todavía más preferentemente, el siloxano cíclico es octafenilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano, o una mezcla de los mismos.

El por lo menos un tipo de molécula huésped puede ser cualquier tipo de molécula orgánica o inorgánica no cargada o cargada que debe alojarse en las cavidades de la zeolita L, tales como colorantes o medicamentos. Preferentemente, la molécula huésped es una molécula huésped orgánica sin carga. Puede ser natural (por ejemplo, de origen vegetal) o sintética. Las restricciones geométricas del cristal de zeolita L conducen a la organización supramolecular de las moléculas huésped en los canales. Preferentemente, las moléculas huésped presentan un tamaño que pueden ingresar en los canales de zeolita L pero no pueden solaparse o formar dímeros dentro de los canales. De particular interés son los colorantes, preferentemente los colorantes fluorescentes. La carga de los canales con los colorantes fluorescentes permite la creación de materiales fuertemente luminiscentes. Debido a las restricciones geométricas, se pueden obtener concentraciones muy altas de moléculas de colorante fluorescente monoméricas. Las cortas distancias entre ellas conducen a una rápida migración de energía de tipo Förster sin radiación, en la que la energía de excitación se transfiere directamente de una molécula a otra. Este fenómeno es conocido por los expertos en la materia (Förster-Type Energy Transfer along a Specified Axis, Claudia Minkowski y Gion Calzaferri, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5325-5329). Otras moléculas huésped preferidas son absorbentes de UV, preferentemente seleccionados de entre el grupo que consiste en benzofenonas, oxalanilidas, benzotriazoles y triazinas.

Preferentemente, el colorante fluorescente se selecciona de entre el grupo que consiste en colorantes de perileno diimida, colorantes de terrileno diimida, colorantes de cuaterrileno diimida, bifenilos, terfenilos, cuaterfenilos, tetracenos, perilenos, trifendioxazinas, acridinas, estilbenos, azobencenos, oxazolil bencenos, estilil bencenos, fluorenona, isoviolantronas, H-antra(2,1,9-mna)tioxanten-ona (C.I. Solvent Orange 63), 1H-tioxanten-2,1,9-defisoquinolin-1,3(2H)-diona (C.I. Solvent Yellow 98), 36-amino-2-(2,4-dimetilfenil)-1H-benz[de]isoquinolin-1,3(2H)-diona (C.I. Solvent Yellow 44), perilen-3,9-dicarboxilato de diisobutilo, 3,9-perilendicarboxilato de diisobutilo (C.I. Solvent Green 5), compuestos de tioíndigo, 14H-antra[2,1,9-mna]tioxanten-14-ona (Hostasol Red GG), 1,4-Bis(4-metil-5-fenil-2-oxazolil)benceno (Dimetil-POPOP), 1,4-Bis(5-fenil-2-oxazolil)benceno (POPOP), espiropiranos, naftopiranos, carotenoides, carotenos, xantenófilos, flavinas, pironinas, oxazinas, tioninas, resorrufina, colorantes de escuaraina, colorantes de boro-dipirrometeno (colorantes BODIPY), metilviológeno y carbocianinas. Se prefieren especialmente los colorantes fluorescentes a base de perileno diimida y los colorantes de terrileno diimida, los colorantes de cuaterrileno diimida y los colorantes de tioxanteno benzantrona.

En el listado a continuación se mencionan ejemplos de dichos colorantes fluorescentes de perileno diimida:





Algunos siloxanos cíclicos son sólidos a temperatura ambiente. En caso de que los siloxanos cíclicos sean sólidos a temperatura ambiente, la mezcla en la etapa b) del método según la presente invención debe calentarse a, o preferentemente por encima de la temperatura de fusión del siloxano cíclico para asegurarse de que el siloxano cíclico puede actuar como agente de transporte. La expresión agente de transporte, dentro del contexto de la presente invención, significa que el agente de transporte puede disolver por lo menos una pequeña parte, preferentemente por lo menos 2% en peso, de las moléculas huésped a la temperatura de inserción y transportarla a la abertura del canal del cristal de zeolita L, en la que la molécula huésped es absorbida dentro de los canales.

5

La temperatura utilizada en la etapa b) depende de la temperatura de inserción de las moléculas huésped en el hospedante y, si el siloxano cíclico es sólido a temperatura ambiente, de la temperatura de fusión del siloxano cíclico. La temperatura de inserción es preferentemente más de 150°C, todavía más preferentemente entre 150°C y 350°C, e idealmente entre 200°C y 250°C. Estas temperaturas permiten solubilizar mejor parte de las moléculas huésped en los siloxanos cíclicos e inducir deformaciones vibratorias de los materiales hospedante y huésped y, por lo tanto, facilitan la carga de las moléculas huésped en los canales de zeolita L.

15

Preferentemente, la incorporación de las moléculas huésped en los canales de los cristales de zeolita L tiene lugar en de aproximadamente 1 a 5 horas. Durante el proceso de incorporación, la mezcla se agita preferentemente. La temperatura se mantiene preferentemente a la temperatura de inserción necesaria. Preferentemente, el proceso de incorporación en la etapa b) se realiza bajo vacío o un gas inerte como nitrógeno, argón, o similares.

20

Preferentemente, después de finalizar la carga de las moléculas huésped en los canales de cristal, la composición que comprende el material hospedante-huésped de zeolita L con las moléculas huésped incorporadas se enfría y

se lava para eliminar las moléculas huésped que se adsorben en la superficie exterior de los cristales de zeolita L. Las moléculas huésped en la superficie de los cristales no están orientadas, pueden formar dímeros y, por lo tanto, pueden influir negativamente en las propiedades físico-químicas del material hospedante-huésped de zeolita L.

5 Como material de partida para el método según la presente invención, se debe proporcionar una mezcla de la molécula huésped y el cristal de zeolita L. Preferentemente, la molécula huésped se adsorbe en la superficie exterior del cristal de zeolita L. Esto se puede obtener, por ejemplo,

- 10 i. disolviendo las moléculas huésped en un disolvente,
- ii. mezclando los cristales de zeolita L y el disolvente que comprende las moléculas huésped, y
- 15 iii. secando la mezcla obtenida en la etapa ii), preferentemente a vacío, para recibir una mezcla seca, libre de disolvente y oxígeno de los cristales de zeolita L y las moléculas huésped.

20 Este procedimiento da como resultado cristales de zeolita L, en los que la superficie exterior de los cristales está cubierta de forma aproximadamente homogénea por las moléculas huésped. Tales cristales que comprenden las moléculas huésped en su superficie exterior son un material de partida preferido para el método según la presente invención.

25 Asimismo es posible cargar más de un tipo de moléculas huésped en el cristal de zeolita L por el método según la presente invención. En particular, es posible crear un denominado sistema de antena cargando, en una primera etapa, un primer tipo de colorante fluorescente, y, en una segunda etapa, un segundo tipo de colorante fluorescente. Preferentemente, estos dos tipos de colorantes fluorescentes se sintonizan con precisión entre sí, lo que significa que el segundo colorante fluorescente puede aceptar la energía de excitación del primer colorante fluorescente dentro del canal, pero no puede devolverlo. El segundo colorante fluorescente puede reemitir esta energía como fluorescencia desde la superficie del cristal, desde el interior o el exterior de las entradas del canal o desde el interior de los canales o, en una configuración más avanzada, transferirla sin radiación a un dispositivo fotoelectrónico o fotoquímico. Dicha "antena receptora" puede convertirse alternativamente en un "transmisor" si se invierten las posiciones de los dos colorantes fluorescentes. En este caso, el segundo colorante fluorescente captura energía del exterior y la transfiere a las moléculas ubicadas dentro de los cristales. El principio de tales sistemas se describe en detalle en el documento WO 2010/009560.

35 Preferentemente, un material hospedante-huésped de zeolita L que aloja por lo menos dos tipos de moléculas huésped diferentes se prepara mediante un método que incluye las siguientes etapas:

- 40 a) obtener una composición que comprende por lo menos un siloxano cíclico y una mezcla de un primer tipo de molécula huésped y cristales de zeolita L que presentan canales de paso rectos,
- b) calentar la composición obtenida en la etapa a) a por lo menos 100°C para incorporar el primer tipo de moléculas huésped en los canales de los cristales de zeolita L,
- 45 c) lavar el material hospedante-huésped de zeolita obtenido en la etapa b) que aloja el primer tipo de moléculas huésped,
- d) proporcionar un segundo tipo de molécula huésped en la superficie de los cristales de zeolita L,
- 50 e) obtener una composición que comprende por lo menos un siloxano cíclico y el material hospedante-huésped de zeolita L que comprende el segundo tipo de molécula huésped en su superficie como se obtiene en la etapa d),
- f) calentar la composición obtenida en la etapa e) a por lo menos 100°C para incorporar el segundo tipo de moléculas huésped en los canales de los cristales de zeolita L.

55 Este procedimiento puede repetirse tantas veces como sea necesario.

Los disolventes adecuados para el procedimiento de lavado son disolventes en los que las moléculas huésped son solubles. Dichos disolventes son conocidos por el experto en la materia.

60 Alternativamente, se pueden insertar dos o más tipos diferentes de molécula huésped como una mezcla en los canales de zeolita L en una sola etapa.

65 La cantidad de moléculas huésped en los canales de los cristales de zeolita L se puede describir por la probabilidad de ocupación p , como se describe en la bibliografía (Efficient and Robust Host-Guest Antenna Composite for Light Harvesting, Andre Devaux, Gion Calzaferri, Peter Belsler, Pengpeng Cao, Dominik Brühwiler, Andreas Kunzmann Chem. Mater., ACS, Chem. Mater. 2014, 26, 6878-6885). El valor de p oscila de 0 para una zeolita L vacía a 1 para

una completamente cargada. El método según la presente invención puede obtener una probabilidad de ocupación p entre 0 y aproximadamente 0.5, en algunos casos hasta 1.

Después de la preparación del material hospedante-huésped de zeolita L por el procedimiento según la presente invención, el material hospedante-huésped de zeolita L cargado puede procesarse adicionalmente como se conoce en la técnica. Por ejemplo, la superficie de los cristales de zeolita L cargados puede recubrirse con un silano polimerizable, que entonces puede dispersarse en un monómero líquido, seguido de la polimerización del silano polimerizable y del monómero líquido para formar un polímero en el que se dispersan dichos cristales de zeolita L. Tal método se describe en detalle en el documento EP 1 873 202.

El material hospedante-huésped de zeolita L obtenido por el método según la presente invención puede usarse para desarrollar dispositivos ópticos tales como lentes, gafas, espejos especiales, filtros, polarizadores, rejillas, almacenamientos ópticos, monitores, cristales de ventanas, vidrio flotado, o para el recubrimiento de superficies orgánicas e inorgánicas para propiedades antirreflectantes o transformación de longitud de onda de luz, o para pigmentos fluorescentes o no fluorescentes, concentradores de luminiscencia o dispersores de luminiscencia.

Utilizando absorbentes de UV orgánicos como moléculas huésped en los canales de zeolita L, preferentemente absorbentes de UV de la clase de benzofenonas, oxalanilidas, benzotriazoles o triazinas, se puede preparar un material hospedante-huésped absorbente de UV muy estable. Este tipo de material se puede utilizar como agente estabilizador de rayos UV en plásticos, adhesivos, selladores o en cosméticos y productos de cuidado personal como la crema solar.

La presente invención se refiere asimismo a la utilización de un siloxano cíclico como agente de transferencia para la preparación de cristales de zeolita L que comprenden moléculas huésped en sus canales.

Figuras:

La figura 1a representa una proyección de la estructura a lo largo del eje c

La figura 1b representa una vista lateral de la estructura de un canal de cristal de zeolita L a lo largo del eje c

La figura 2a representa los espectros de fluorescencia y excitación de un cristal de zeolita L según la presente invención

La figura 2b representa los espectros de fluorescencia y excitación de una muestra de referencia

Ejemplos

Inserción de moléculas neutras en los canales de zeolita L

Pretratamiento de cristales de zeolita L

Se usó zeolita L comercial (HSZ-500KOA, TOSOH Corporation) para todos los experimentos (P. Cao, O. Khorev, A. Devaux, L. Sägger, A. Kunzmann, A. Ecker, R. Häner, D. Brühwiler, G. Calzaferri, P. Belsler, Chem. Eur. J. 2016, 22, 4046-4060). Para garantizar que la composición de los cationes compensadores de carga dentro del canal de zeolita L está bien definida, se suspendieron 3 g de zeolita L HSZ-500KOA en 30 ml de KNO_3 0.5 M (Sigma-Aldrich) en agua desionizada y se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. La suspensión se centrifugó y se lavó dos veces con agua desionizada; el sobrenadante se desechó. Las impurezas amorfas, que pueden estar presentes en la zeolita L comercial, se eliminaron en los sobrenadantes.

Algunos de los iones de K^+ se intercambiaron adicionalmente con 1-etil-3-metilimidazolio (IMZ^+) para controlar el pH dentro de los canales, ya que algunos colorantes insertados en los canales podrían ser susceptibles al pH ácido.

Se suspendieron 2 g de zeolita L HSZ-500KOA intercambiada con K^+ en 3.6 ml de disolución de bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio (Sigma-Aldrich) (0.1 M en agua desionizada) y 20 ml de agua desionizada. La suspensión se homogeneizó en un baño ultrasónico y se agitó a reflujo a 80°C durante 16 horas. Posteriormente, la suspensión se centrifugó, el sobrenadante se desechó, y la zeolita L intercambiada K^+/IMZ^+ se secó en un horno a 80°C durante 12 h.

Ejemplo de referencia: inserción de Hostasol Red GG (HR, obtenido de Clariant) (14H-antra[2,1,9-mna]tioxanten-14-ona) y diimida N,N'-Bis(4-terc-butil-2,6-dimetilfenil)-3,4,9,10-perilentetracarboxílica tb-DXP (sintetizada según la bibliografía) en los canales de zeolita L intercambiada K^+/IMZ^+ .

Se mezclaron 400 mg de zeolita L intercambiada K^+/IMZ^+ con 0.95 mg de Hostasol Red GG y 7.5 mg de tb-DXP y se trituró hasta obtener un polvo fino en un mortero de ágata. El polvo se suspendió en etanol y se homogeneizó

5 en un baño ultrasónico. El etanol se eliminó a presión reducida, y el polvo se llenó en una ampolla de vidrio. El polvo se secó en la ampolla durante 16 horas a una presión <0.1 mbar, y la ampolla se cerró herméticamente. La ampolla cerrada herméticamente se colocó en un horno y se almacenó a 210°C durante 3 días. Después de enfriar, la ampolla se abrió, y el polvo se lavó varias veces con diclorometano y se centrifugó para eliminar las moléculas que se adsorbieron en la superficie exterior de la zeolita L y no dentro de los canales. La espectroscopía UV-VIS de los sobrenadantes combinados mostró una eficiencia de inserción del 75-80% de Hostasol Red GG y tb-DXP en los canales de zeolita L.

10 **Ejemplo 1**

15 800 mg de zeolita L intercambiada K⁺/IMZ⁺ se mezcló con 1.9 mg de Hostasol Red GG y 15 mg de tb-DXP y se trituró hasta obtener un polvo fino en un mortero de ágata. El polvo se suspendió en etanol y se homogeneizó en un baño ultrasónico. El etanol se eliminó a presión reducida, y el polvo se colocó en un matraz Schlenk equipado con una válvula de teflón. Se añadieron 5 g de octafenilclotetrasiloxano (OPCTS) (de Alfa Aesar), y el matraz Schlenk se evacuó hasta una presión de <0.1 mbar, y la mezcla se secó durante 2 horas a 150°. La mezcla se calentó hasta el punto de fusión de OPCTS, y la válvula de teflón se cerró. La mezcla se agitó durante 3 horas a 210°C. Después de enfriar, la mezcla se lavó varias veces con diclorometano y se centrifugó para eliminar las moléculas que se adsorbieron en la superficie exterior de la zeolita L y no dentro de los canales. La espectroscopía UV-VIS de los sobrenadantes combinados mostró una eficiencia de inserción de >98% de Hostasol Red GG y tb-DXP en los canales de zeolita L.

20 **Ejemplo 2**

25 Se mezclaron 800 mg de zeolita L intercambiada K⁺/IMZ⁺ con 1.9 mg de Hostasol Red GG y 15 mg de tb-DXP y se trituró hasta obtener un polvo fino en un mortero de ágata. El polvo se suspendió en etanol y se homogeneizó en un baño ultrasónico. El etanol se eliminó a presión reducida, y el polvo se colocó en un matraz Schlenk equipado con una válvula de teflón. El matraz se evacuó hasta una presión de <0.1 mbar, y el polvo se secó durante 2 horas a 150°C, y después de enfriar el matraz se lavó con nitrógeno. Se añadieron 5 ml de decametilciclopentasiloxano (CM-50 de BRB International b.v.) en atmósfera de nitrógeno, y la suspensión se homogeneizó en un baño ultrasónico. La suspensión se calentó a 200°C bajo nitrógeno durante 3 horas. Después de enfriar, la mezcla se lavó varias veces con diclorometano y se centrifugó para eliminar las moléculas que se adsorbieron en la superficie exterior de la zeolita L y no dentro de los canales. La espectroscopía UV-VIS de los sobrenadantes combinados mostró una eficiencia de inserción del 94% de Hostasol Red GG y tb-DXP en los canales de zeolita L.

35 La inserción exitosa de ambas moléculas en los canales de zeolita L se demostró mediante espectroscopía de fluorescencia (figuras 2a y 2b). Debido a la alineación y las distancias de las moléculas en los canales, se produce una transferencia de energía de resonancia de tipo Förster entre las moléculas de tb-DXP y desde tb-DXP a HR. Las medidas de excitación a la longitud de onda de emisión de HR (640 nm) y los espectros de emisión con excitación de tb-DXP a 490 nm muestran una cantidad sustancial de transferencia de energía de resonancia de tipo Förster de tb-DXP a HR.

40

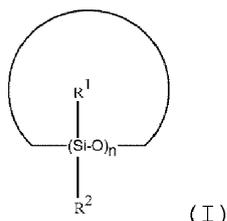
REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un material de zeolita L que aloja por lo menos un tipo de moléculas huésped que incluye las etapas de

a) obtener una composición que comprende por lo menos un siloxano cíclico y una mezcla de por lo menos un tipo de molécula huésped y cristales de zeolita L que presentan canales de paso rectos, y

b) calentar la composición obtenida en la etapa a) a por lo menos 100°C para incorporar las moléculas huésped en los canales de los cristales de zeolita L.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el por lo menos un siloxano cíclico es un compuesto de la fórmula I



en el que R^1 y R^2 son, independientemente entre sí, hidrógeno, restos alquilo de C_1 a C_8 lineales o ramificados sustituidos o no sustituidos, restos alqueno de C_2 a C_8 sustituidos o no sustituidos, restos alquino de C_2 a C_8 sustituidos o no sustituidos, restos cicloalquilo de C_5 a C_{10} sustituidos o no sustituidos, arilo de C_5 a C_{10} sustituido o no sustituido, que puede contener por lo menos un heteroátomo como O, N, S, Si, y n es un número entero de 3 a aproximadamente 20, preferentemente 4 a 10.

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el siloxano cíclico se selecciona de entre el grupo 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5-trietilciclotrisiloxano, 1,3,5-trivinilciclotrisiloxano, 1,3,5-trifenilciclotrisiloxano, hexametilciclotrisiloxano, hexaetilciclotrisiloxano, hexavinilciclotrisiloxano, hexafenilciclotrisiloxano, 1,3,5-trivinil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5-trimetil-1,3,5-trifenilciclotrisiloxano, 1,3,5-tris(3,3,3-trifluoropropil)-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetraetilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetravinilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetrafenilciclotetrasiloxano, octametilciclotetrasiloxano, octaetilciclotetrasiloxano, octavinilciclotetrasiloxano, octafenilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrafenilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7-tetraquis(3,3,3-trifluoropropil)-1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano, 1,3,5,7,9-pentametilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentaetilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentavinilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentafenilciclopentasiloxano, decametilciclopentasiloxano, decafenilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentavinil-1,3,5,7,9-pentametilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9-pentametil-1,3,5,7,9-pentafenilciclopentasiloxano, 1,3,5,7,9,11-hexametilciclohexasiloxano, 1,3,5,7,9,11-hexavinilciclohexasiloxano, 1,3,5,7,9,11-hexafenilciclohexasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, dodecavinilciclohexasiloxano y dodecafenilciclohexasiloxano o mezclas de los mismos.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el siloxano cíclico se selecciona de entre el grupo que consiste en octafenilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano o una mezcla de los mismos.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el por lo menos un tipo de moléculas huésped es una molécula huésped orgánica sin carga, preferentemente un colorante o un absorbente de UV, y todavía más preferentemente un colorante fluorescente.

6. Método según la reivindicación 5, en el que el colorante fluorescente se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en colorantes de perileno diimida, colorantes de terrileno diimida y colorantes de cuaterrileno diimida.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en la etapa b) está entre 150°C y 350°C, preferentemente entre 200°C y 250°C.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición en la etapa b) se agita durante 1 a 5 horas.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición en la etapa b) se calienta a vacío o en un gas inerte.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición que comprende el material hospedante-huésped de zeolita L con las moléculas huésped incorporadas se enfría y se lava para eliminar las moléculas huésped que se adsorben sobre la superficie exterior de los cristales de zeolita L.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de por lo menos un tipo de moléculas huésped y los cristales de zeolita L se obtiene

- 5 i. disolviendo el por lo menos un tipo de moléculas huésped en un disolvente,
- ii. mezclando los cristales de zeolita L y el disolvente que comprende las moléculas huésped y
- 10 iii. secando la mezcla obtenida en la etapa ii) para recibir una mezcla seca, libre de disolvente y oxígeno de los cristales de zeolita L y el por lo menos un tipo de moléculas huésped.

12. Método según la reivindicación 11, en el que la mezcla en la etapa iii) se seca a vacío.

- 15 13. Utilización de un siloxano cíclico como un agente de transferencia para la preparación de cristales de zeolita L que comprenden moléculas huésped en sus canales.

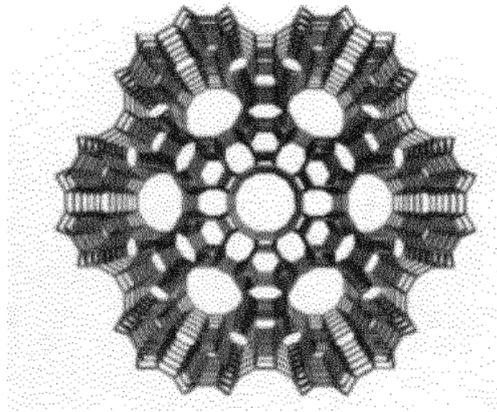


Figura 1a

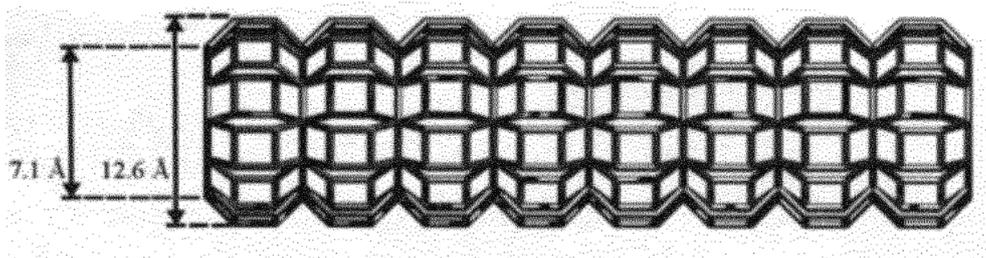


Figura 1b

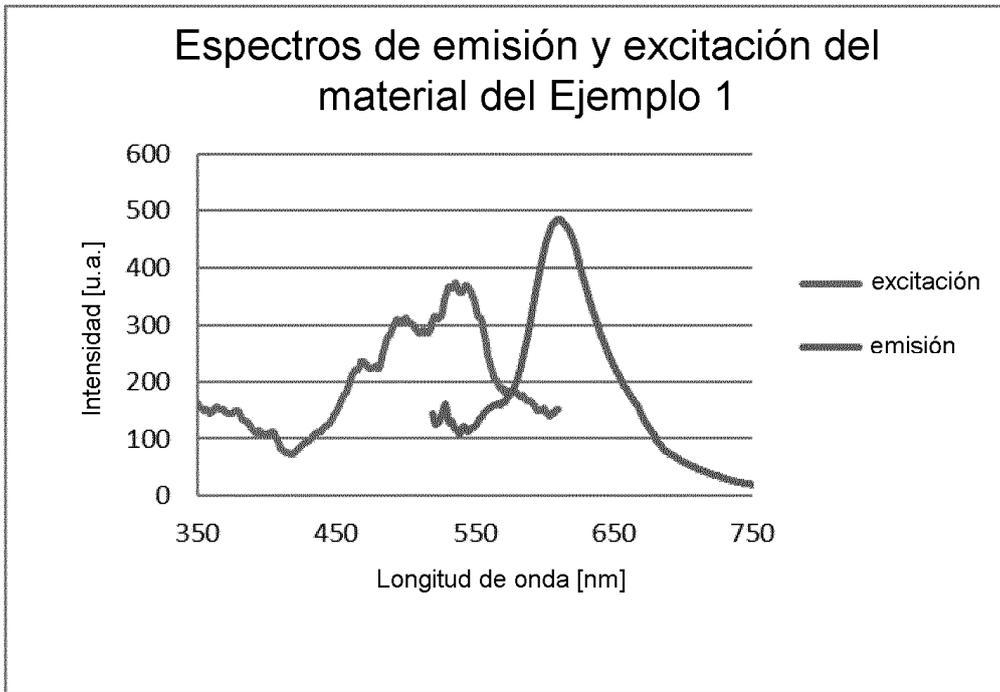


Figura 2a

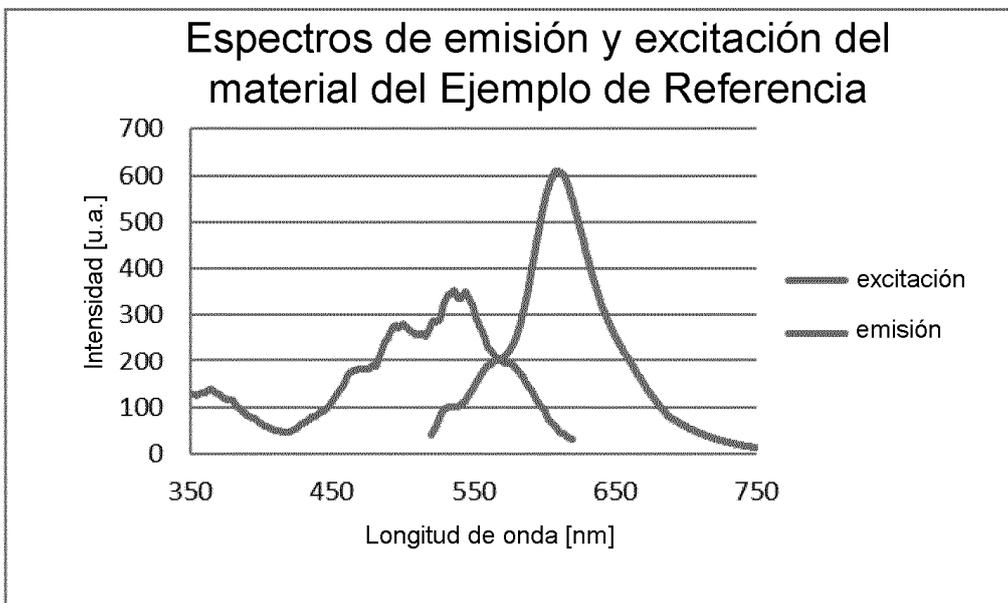


Figura 2b