

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 049**

51 Int. Cl.:

C01B 33/18 (2006.01)
A23L 33/16 (2006.01)
A61K 8/25 (2006.01)
A61K 9/00 (2006.01)
A61K 8/60 (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)
A61K 8/02 (2006.01)
C01B 33/193 (2006.01)
A23L 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2017** **PCT/EP2017/057427**
87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017** **WO17182245**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2017** **E 17715089 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020** **EP 3445713**

54 Título: **Sílices mesoporosas y su proceso de síntesis**

30 Prioridad:

22.04.2016 BE 201605280

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
20.11.2020

73 Titular/es:

SIL'INNOV SCRL (100.0%)
2 Rue de Liège
6180 Courcelles, BE

72 Inventor/es:

CROIZET-BERGER, KARINE;
DELMEULE, MAXIME;
ESTAGER, JULIEN;
MANNU, NICOLAS y
KARTHEUSER, BENOÎT

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 795 049 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

Sílices mesoporosas y su proceso de síntesis

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una sílice mesoporosa y a un método para producir dicha sílice. El proceso y la sílice se caracterizan por el uso de compuestos naturales que pertenecen a la familia de las saponinas como agente de estructuración.

10 Estado de la técnica

Gracias a su alta superficie específica, los materiales porosos y en particular las sílices mesoporosas son de gran interés en campos tan variados como la catálisis, la electrónica, los semiconductores, los materiales compuestos y actualmente también son una herramienta insustituible en los campos biológico y médico.

El mecanismo de síntesis de materiales síliceos mesoporosos organizados es bien conocido. Este mecanismo, llamado CTM (Cooperative Templating Mechanism o mecanismo cooperativo de ensamblaje), sugiere que la adición de un precursor de sílice conduce, por interacción con los agregados formados por un tensioactivo, a la formación de una fase organizada híbrida orgánica/inorgánica. Por lo tanto, este mecanismo se basa en un autoensamblaje entre las moléculas tensioactivas y el precursor inorgánico que conduce a una organización del sistema. Existe una amplia gama de tensioactivos que pueden usarse como agentes de estructuración en los procesos de síntesis de sílice mesoporosa. Pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros.

Cualesquiera que sean los procesos de síntesis utilizados, los tensioactivos son, en todos los casos, de origen no natural. Estas son moléculas a base de petróleo que deben extraerse del material final para, por un lado, permitir un uso posterior en aplicaciones médicas, biológicas o farmacéuticas y por otro lado, liberar la porosidad. La patente EP 2256088 utiliza un proceso de calcinación para extraer las moléculas de tensioactivos. Este proceso, además de consumir energía, destruye el tensioactivo utilizado que, si es costoso no puede entrar en un proceso de reciclaje. La calcinación también tiene el inconveniente de modificar las propiedades fisicoquímicas de los materiales mesoporosos. Este proceso disminuye, por ejemplo, el parámetro de malla (Bérubé y Kaliaguine. Micropor Mesopor Mat. 2008, 115: 469-479). Por otro lado, la naturaleza exotérmica del proceso aumenta los defectos presentes en la estructura inorgánica.

Existen otras técnicas para extraer el tensioactivo del material mesoporoso. Podemos citar un proceso de extracción por el ácido sulfúrico descrito por Zhuang, Quian y Wan en Applied Surface Science, 2010, 256; 5343-5348 "An alternative method to remove PEO-PPO-PEO template in organic-inorganic mesoporous nanocomposites by sulfuric acid extraction". Este proceso tiene la desventaja de alterar el tensioactivo que ya no se puede reciclar. Además, esta técnica requiere la instalación de un sistema de reciclaje del ácido pesado y costoso.

Las obras de Tanev y Pinnavaia (Mater. 1996, 8 (8): 2068-2079) describen un proceso para extraer el tensioactivo mediante disolvente. La extracción se facilita cuando el tensioactivo es no iónico. Aunque este proceso tiene la ventaja de permitir el reciclaje del tensioactivo, su eliminación del material poroso permanece incompleta. Por lo tanto, este proceso generalmente se combina con la calcinación que permite liberar completamente la porosidad del material sintetizado.

Finalmente, Huang, Xu y Li (Separation and Purification Technology, 118; 120-126 "Effect of the polar modifiers on supercritical extraction efficiency for template removal from hexagonal mesoporous silica materials: solubility parameter and polarity considerations") muestran que un fluido supercrítico puede permitir extraer el tensioactivo del material mesoporoso. Si este proceso elimina efectivamente el tensioactivo y lo mantiene intacto, su implementación a nivel industrial es complicada.

Por lo tanto, las sílices mesoporosas de la técnica anterior deben someterse a un proceso que permita la eliminación del tensioactivo. Este proceso es bastante complicado, consumidor de energía y oneroso. Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso para la síntesis de sílice mesoporosa y una sílice mesoporosa en la que se pueda evitar y/o facilitar y/o sea poco onerosa la eliminación del tensioactivo.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una solución a al menos uno de los problemas mencionados anteriormente. La invención proporciona un proceso para la síntesis de sílice mesoporosa y una sílice mesoporosa obtenida mediante el proceso. El proceso y la sílice son tal y como se describen en las reivindicaciones.

Exposición de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una sílice mesoporosa preparada mezclando los componentes A y B de modo que A es un tensioactivo de la familia de las saponinas y B es un precursor de sílice.

El precursor de sílice está representado por la fórmula $\text{Si}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$ donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se eligen independientemente entre los grupos hidroxilo, alquilos, glicoles, trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ilo, dimetilsililo, trimetilsililo, etoxisililo, tributoxisililo, dietoxi(metoxi)sililo, trimetoxisililo, etoxi(dimetoxi)sililo, butoxi(dipropoxi)sililo, tripropoxisililo, dietoxi(trimetilsililo)sililo, etoxi-bis(trimetilsililo)sililo, metil-bis(trimetilsililo)sililo, butoxi-bis(trimetilsililo)sililo, dietoxi(trietoxisililo)sililo, dimetil(vinil)sililo, trimetilsililo, (3-metilpentoxi)sililo, 4,7,7-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, 2,2,4-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, propan-2-ilo-bis(trimetilsililo)sililo, dibutoxi (trimetilsililo)sililo, trimetil trimetoxisililo, dibutoxi (etenil)sililo, dietil bis(trimetilsililo), (butan-2-ilo)sililo, diacetiloxi-[(2-metilpropan-2-il) oxi]sililo, acetiloxi(dietoxi)sililo, 4-(dimetilamino)fenilo, 4-(dimetilamino)fenilo, 2-(dietilamino)etilo, piridin-3-ilo, 2-metilpropan-2-il)oxi, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilo, tricloro-2-etilbutoxi, ciclononilo, 1-metoxipropan-2-ilo, 2-(2-metoxietoxi)etilo, 2-butoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metoxietilo, acetilo, acetiloxi(dipropoxi)sililo, 5-metil-2-propan-2-il)ciclohexilo, butan-2-ilo, metilfenilo, ciclohexilo, 2-aminoetilo, fenilo, prop-2-enilo, 2-fluoroetilo, acetato o trihidroxisililo. La configuración $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4$ está cubierta por la invención, o por la fórmula $\text{xSiO}_2:\text{M}_y\text{O}$ donde M es uno o más átomos de metal, uno o más átomos de metal de transición, uno o más átomos no metálicos, un metilamonio, un actínido, y $y = 1$ o 2 o 3 o 4 y x es la relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para producir sílice mesoporosa en la que los componentes A y B se mezclan en un disolvente que comprende agua, de modo que A es un tensioactivo de la familia de las saponinas y B es un precursor de sílice representado por la fórmula $\text{Si}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$ donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se eligen independientemente entre los grupos hidroxilo, alquilos, glicoles, trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ilo, dimetilsililo, trimetilsililo, etoxisililo, tributoxisililo, dietoxi(metoxi)sililo, trimetoxisililo, etoxi(dimetoxi)sililo, butoxi(dipropoxi)sililo, tripropoxisililo, dietoxi(trimetilsililo)sililo, etoxi-bis(trimetilsililo)sililo, metil-bis(trimetilsililo)sililo, butoxi-bis(trimetilsililo)sililo, dietoxi(trietoxisililo)sililo, dimetil(vinil)sililo, trimetilsililo, (3-metilpentoxi)sililo, 4,7,7-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, 2,2,4-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, propan-2-ilo-bis(trimetilsililo)sililo, dibutoxi (trimetilsililo)sililo, trimetil trimetoxisililo, dibutoxi (etenil)sililo, dietil bis(trimetilsililo), (butan-2-ilo)sililo, diacetiloxi-[(2-metilpropan-2-il) oxi]sililo, acetiloxi(dietoxi)sililo, 4-(dimetilamino)fenilo, 4-(dimetilamino)fenilo, 2-(dietilamino)etilo, piridin-3-ilo, 2-metilpropan-2-il)oxi, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilo, tricloro-2-etilbutoxi, ciclononilo, 1-metoxipropan-2-ilo, 2-(2-metoxietoxi)etilo, 2-butoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metoxietilo, acetilo, acetiloxi(dipropoxi)sililo, 5-metil-2-propan-2-il)ciclohexilo, butan-2-ilo, metilfenilo, ciclohexilo, 2-aminoetilo, fenilo, prop-2-enilo, 2-fluoroetilo, acetato, trihidroxisililo. La configuración $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{R}_4$ está cubierta por la invención, o por la fórmula $\text{xSiO}_2:\text{M}_y\text{O}$ donde M es uno o más átomos de metal, uno o más átomos de metal de transición, uno o más átomos no metálicos, un metilamonio, un actínido, y $y = 1$ o 2 o 3 o 4 y x es la relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$.

La sílice mesoporosa de la invención puede usarse en los campos de la alimentación humana o animal, de la nutrición humana o animal, de la industria farmacéutica, de la industria cosmética.

El método y la sílice de la invención tienen varias ventajas con respecto a las sílices de la técnica anterior y sus métodos de producción. El método de la invención hace posible producir una sílice que comprende un tensioactivo natural y de calidad alimentaria, en particular, un tensioactivo perteneciente a la familia de las saponinas. La sílice que comprende el tensioactivo natural puede usarse para diversas aplicaciones. La eliminación total del tensioactivo no es necesariamente necesaria y su presencia a nivel de sílice no tiene ningún efecto negativo en las diversas aplicaciones previstas para la sílice.

El hecho de que la sílice se pueda usar sin la eliminación total del tensioactivo permite (i) mantener las propiedades de la sílice y evitar cualquier alteración de la sílice que pueda ser causada por los tratamientos, en particular, por calcinación, dirigidos a la eliminación del tensioactivo; (ii) reducir considerablemente el tiempo y/o coste de preparación de la sílice; y (iii) preservar el medio ambiente evitando el uso de productos químicos o métodos que consumen energía para la eliminación del tensioactivo.

El mantenimiento de las propiedades de la sílice (punto (i) anterior) permite garantizar la eficiencia y la optimización de las aplicaciones que utilizan la sílice de la invención.

En caso de que el tensioactivo tenga que ser eliminado, el método y la sílice de la invención siguen siendo ventajosos en comparación con las sílices y los métodos de la técnica anterior. En efecto, el proceso y la sílice de la invención permiten la eliminación del tensioactivo mediante un simple lavado con agua o con una solución hidroalcohólica. El hecho de utilizar un tensioactivo de calidad alimentaria permite la presencia residual de tensioactivo. Cuando se usan tensioactivos más tóxicos, se hace necesario eliminar todo rastro de tensioactivos, especialmente para las aplicaciones alimentarias, médicas o incluso cosméticas, y luego a menudo es necesario llevar a cabo una etapa de calcinación a alta temperatura, que no es el caso de la presente invención.

Breve descripción de las figuras

La **figura 1** muestra una fotografía tomada por un microscopio electrónico Philips XL 30 ESEM que representa partículas de sílices.

La **figura 2** es un gráfico que muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno líquido a 77 K para partículas obtenidas en el ejemplo 1.

5 La **figura 3** muestra una fotografía que representa partículas de sílices obtenidas en el ejemplo 2. La fotografía fue realizada por un microscopio electrónico Philips XL 30 ESEM.

La **figura 4** es un gráfico que muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno líquido a 77 K para partículas obtenidas en el ejemplo 2.

10 La **figura 5** muestra una fotografía que representa partículas de sílices obtenidas en el ejemplo 3 tomada con un microscopio electrónico Philips XL 30 ESEM.

15 La **figura 6** muestra una fotografía que representa partículas de sílice obtenidas en el ejemplo 3 y, en particular, la porosidad de las partículas obtenidas realizada por el microscopio electrónico Philips XL 30 ESEM.

La **figura 7** es un gráfico que muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno líquido a 77 K para partículas obtenidas en el ejemplo 3.

20 La **figura 8** es una fotografía que representa partículas de sílice obtenidas en el ejemplo 5 tomadas por un microscopio electrónico Philips XL 30 ESEM.

La **figura 9** es un gráfico que muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno líquido a 77 K para partículas obtenidas en el ejemplo 4.

25 Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método para la producción de sílice mesoporosa. El método se caracteriza por el uso de al menos un compuesto natural y de calidad alimentaria, en particular, de la familia de las saponinas como agente de estructuración. El método puede ser una síntesis en sol-gel o en secado por pulverización. La invención también se refiere a la sílice mesoporosa obtenida por dicho proceso.

30 A menos que se indique lo contrario, todos los términos utilizados en la divulgación de la invención, incluidos términos técnicos y científicos, tienen el significado que generalmente entiende el experto en la materia. Se incluyen definiciones de términos para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

Como se usan en el presente documento, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

40 "Un", "una" y "el", tal como se utilizan en el presente documento, se refieren a referentes tanto en singular como en plural a menos que el contexto indique claramente otra cosa. A título de ejemplo, "un compartimento" se refiere a uno o más de un compartimento.

"Aproximadamente" como se usa en este documento, se refiere a un valor medible como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, y así sucesivamente, significa incluir variaciones de +/- 20 % o menos, preferiblemente +/- 10 % o menos, más preferiblemente +/- 5 % o menos, incluso más preferiblemente +/- 1 % o menos y siempre más preferiblemente +/- 0,1 % o menos y en comparación con el valor especificado, siempre que tales variaciones sean adecuadas para funcionar en la invención descrita. Sin embargo, se entenderá que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente" también se revela específicamente.

50 "Comprender", "comprendiendo" y "comprende" y "compuesto de" como se usan en el presente documento son sinónimos de "incluyen", "incluyendo", "incluye" o "contienen", "conteniendo", "contiene" y son términos inclusivos o abiertos que especifican la presencia de lo que sigue, por ejemplo, un componente y no excluyen ni descartan la presencia de componentes, particularidades, elementos, órganos, etapas, suplementarios, no citados, conocidos en la técnica o revelados en la misma.

55 La citación de los rangos numéricos por límites incluye todos los números y fracciones incluidos en este rango, así como los límites citados.

La sílice mesoporosa de la invención también se designa por los términos sílice green o sílice verde.

60 Los términos "agente de estructuración" y "tensoactivo" se usan como sinónimos.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una sílice mesoporosa preparada a partir de los componentes A y B de modo que A es un tensoactivo de la familia de las saponinas y B es un precursor de sílice. La sílice se obtiene mezclando los componentes A y B. El precursor puede ser soluble o insoluble en agua.

65 En un modo de realización preferido, el precursor de sílice está representado por la fórmula $\text{Si}(\text{OR}_1)$

(OR₂)(OR₃)(OR₄) donde R₁, R₂, R₃ y R₄ se eligen independientemente entre los grupos hidroxilo, alquilo, glicoles, trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ilo, dimetilsililo, trimetilsililo, etoxisililo, tributoxisililo, dietoxi(metoxi)sililo, trimetoxisililo, etoxi(dimetoxi)sililo, butoxi(dipropoxi)sililo, tripropoxisililo, dietoxi(trimetilsililo)sililo, etoxi-bis(trimetilsililo)sililo, metil-bis(trimetilsililo)sililo, butoxi-bis(trimetilsililo)sililo, dietoxi(trietoxisililo)sililo, dimetil(vinil)sililo, trimetilsililo, (3-metilpentoxi)sililo, 4,7,7-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, 2,2,4-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, propan-2-ilo-bis (trimetilsililo)sililo, dibutoxi (trimetilsililo)sililo, trimetil trimetoxisililo, dibutoxi (etenil)sililo, dietil bis(trimetilsililo), (butan-2-ilo)sililo, diacetiloxi-[(2-metilpropan-2-il) oxi]sililo, acetiloxi(dietoxi)sililo, 4-(dimetilamino)fenilo, 4-(dimetilamino)fenilo, 2-(dietilamino)etilo, piridin-3-ilo, 2-metilpropan-2-il)oxi, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilo, tricloro-2-etilbutoxi, ciclonilo, 1-metoxipropan-2-ilo, 2-(2-metoxietoxi)etilo, 2-butoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metoxietilo, acetilo, acetiloxi(dipropoxi)sililo, 5-metil-2-propan-2-ilciclohexilo, butan-2-ilo, metilfenilo, ciclohexilo, 2-aminoetilo, fenilo, prop-2-enilo, 2-fluoroetilo, acetato o trihidroxisililo. La configuración R₁=R₂=R₃=R₄ está cubierta por la invención.

Los grupos alquilo se eligen preferiblemente entre los grupos metilo y etilo. Es preferible que todos los enlaces O-R sean hidrolizables. El precursor de sílice preferido de fórmula Si(OR)₄ es el ortosilicato de tetraetilo y/o el ortosilicato de tetrametilo.

Según un modo de realización de la invención, el precursor de sílice está representado por la fórmula xSiO₂:M_yO donde M es uno o más átomos de metal, uno o más átomos de metal de transición, uno o más átomos no metálicos, un metalamio, un actínido, y = 1 o 2 o 3 o 4 y x es la relación molar SiO₂/M_yO. El átomo de metal puede ser alcalino (y=2) o alcalinotérreo (y=1). El precursor de sílice de fórmula xSiO₂:M_yO puede elegirse del grupo que comprende ortosilicato, metasilicato de sodio, potasio o calcio.

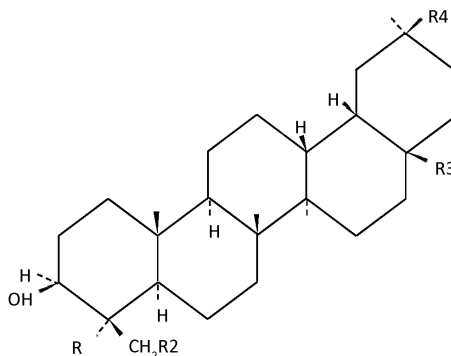
En un modo de realización preferido, el agente de estructuración pertenece a la familia de las saponinas. Las saponinas son moléculas anfifílicas producidas naturalmente por ciertas plantas o animales y que presentan propiedades tensioactivas. Las fuentes más importantes de saponinas utilizadas en la industria alimentaria y cosmética son el árbol Quillaja saponaria Molina, Yucca schidigera y el arbusto del sudeste asiático Camellia sinensis, conocido como la "tea plant (planta de té)".

Los inventores han descubierto que el mecanismo cooperativo de autoensamblaje puede llevarse a cabo en presencia de tensioactivos naturales del tipo saponina. Parece que, como en el caso de los tensioactivos industriales "clásicos", las saponinas se agregan para formar, con el precursor de sílice, una fase híbrida en la que se producirá la síntesis de material mesoporoso.

Las saponinas utilizadas en el contexto de esta invención son glucósidos triterpenoides cuya estructura principal (I) aglicona (sapogenina) puede tomar las siguientes formas: dammarenedioles (dammaranos), cucurbitadienol (cucurbitanos), hopanol (hopanos), lanosterol (lanostanos), tirucalladienol (tirucallanos), β-amirina (oleanos), ∞-amirina (ursanos), taraxasterol (taraxasteranos), lupeol (lupanos).

Radicales metilo, funciones carboxílicas, aldehído o alcohol; átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo; así como cadenas glucosídicas simples o ramificadas también están unidas al esqueleto de aglicona. Dentro de las cadenas glucosídicas, se prefieren los siguientes azúcares: D-glucosa, L-ramnosa, D-galactosa, ácido D-glucurónico, L-arabinosa, D-xilosa, D-fructosa, D-adiposa, D-fucosa. En el caso de que la aglicona comprenda una cadena glucosídica, se hablará de monodesmósido y, en el caso de que dos cadenas glucosídicas estén unidas al esqueleto de aglicona, se hablará de bidesmósido.

En un modo de realización preferido, la saponina utilizada tiene la siguiente estructura de oleanano de modo que R₁ y R₄ son grupos metilo, R₂ es un átomo de hidrógeno y R₃ es un grupo carboxílico.



Estructura (I)

Según otro modo de realización ventajoso, el agente de estructuración contiene una o más de las siguientes saponinas: saponina 1, saponina 2, saponina 3, saponina 4, saponina 5, saponina 6, saponina 7, saponina 8, saponina 9, saponina 10, saponina 19, saponina 20a, saponina 20b, saponina 21a, saponina 21b, saponina 22a, saponina 22b, saponina 23, saponina S7, saponina S8, saponina S9, saponina S10, saponina S11, saponina S12, saponinas Quillaja 7, 17, 18 21 (también conocidas como QA-7, QA-17, QA-18, QA-21).

Según un modo de realización de la invención, las saponinas utilizadas presentan una estructura principal de aglicona esteroideal del tipo de espirostanol o furostanol o una estructura de glucoalcaloide esteroideal del tipo de espirosolano o solanidano.

En un modo de realización preferido, la sílice mesoporosa de la invención comprende un máximo del 30 % en peso de agente estructurante con respecto al peso del sólido, preferiblemente entre 1 y 20 % y más ventajosamente entre 1 y 5 % en peso de agente estructurante con respecto al sólido. Dicho peso del sólido se refiere a la suma del peso de la sílice y del agente estructurante.

En un modo de realización preferido, la sílice comprende mesoporos cuyo diámetro promedio mínimo es de 1 nm. El diámetro de los poros se calculó a partir de las isotermas de sorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) según el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). El diámetro de los mesoporos de sílice, establecido a partir de la isoterma de la sorción de nitrógeno a 77 K, es 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25 nm o cualquier valor entre los valores anteriores.

En un modo de realización preferido, la superficie específica de la sílice, calculada a partir de las isotermas de sorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) por la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), es al menos 20 m²/g, 40 m²/g, 50 m²/g, o 60 m²/g. La superficie específica es como máximo de 800 m²/g, 900 m²/g, 1000 m²/g o 1500 m²/g o cualquier valor entre los valores anteriores.

En un modo de realización preferido, el volumen de poro de la sílice se calculó a partir de las isotermas de sorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Dicho volumen de poros es de al menos 0,1 cm³/g, 0,2 cm³/g, 0,4 cm³/g, 0,5 cm³/g y como máximo 0,6 cm³/g, 0,8 cm³/g, 1 cm³/g, 1,2 cm³/g, 1,5 cm³/g o cualquier valor comprendido entre los valores anteriores.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para producir sílice mesoporosa en la que los componentes A y B se mezclan en un disolvente que comprende agua, de modo que A es un tensioactivo natural de la familia de las saponinas y B es un precursor de sílice. Los componentes A y B son como se describieron anteriormente. El método de producción se lleva a cabo a partir de una solución micelar de tensioactivo en un disolvente que comprende agua al que se añade la fuente de sílice. Dicha fuente de sílice se añade preferiblemente gota a gota. Preferentemente, el disolvente es agua o una solución hidroalcohólica. El tensioactivo es como se describe anteriormente.

En un modo de realización preferido, el precursor de sílice está representado por la fórmula Si(OR)₄ donde R es un grupo alquilo, o por la fórmula xSiO₂:M_yO donde M es un átomo de metal, y = 1 o 2 y x es la relación molar SiO₂/M_yO. El precursor de sílice es como se describió anteriormente.

En un modo de realización preferido, el tensioactivo se añade al disolvente en una cantidad suficiente para obtener una concentración micelar comprendida entre 0,1 y 1000 veces la concentración micelar crítica. Preferentemente, el tensioactivo se añade al disolvente en una cantidad suficiente para obtener una concentración micelar de entre 10 y 900 veces, 20 y 800 veces, 30 y 700 veces, 40 y 600 veces, 50 y 500 veces, 60 y 400 veces, 70 y 300 veces, 80 y 200 veces, 90 y 100 veces la concentración micelar crítica o todos los valores entre los valores anteriores.

En un modo de realización preferido, el precursor de sílice se añade al disolvente en una cantidad suficiente para que la proporción entre la cantidad de precursor de sílice y la cantidad de agente de estructuración esté comprendido entre 0,1 y 50. El precursor de sílice se añade preferiblemente gota a gota al disolvente.

En un modo de realización preferido, la temperatura de la solución obtenida tras la adición del precursor de sílice al disolvente se mantiene entre 15 y 35 °C, preferiblemente entre 20 y 25 °C. El pH de la solución de tensioactivo está a un máximo de 7. La solución puede tener un pH ácido que se obtiene al añadir soluciones y/o moléculas adecuadas como el HCl. El pH del disolvente puede ser 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 o cualquier valor entre los valores anteriores. El pH del disolvente es preferiblemente 1.

En un modo de realización preferido, la mezcla se deja reposar durante al menos 5 horas y como máximo 24 horas a una temperatura mínima de 20 °C, el reposo es seguido por una etapa de filtración que permite obtener un producto sólido a. La mezcla también se puede agitar durante al menos 10 minutos a una temperatura mínima de 20 °C, la agitación es seguida por la evaporación de la mezcla, obteniendo así un producto sólido b. El producto a y/o el producto b se somete a continuación a al menos un lavado con una solución de etanol, de agua o una solución hidroalcohólica a presión atmosférica. El producto lavado se somete a continuación a al menos una etapa de secado a presión reducida de 0,1 a 20 mm Hg.

En un modo de realización preferido, el método de producción de la sílice mesoporosa comprende las siguientes etapas:

- 5 - la introducción de saponinas en agua acidificada en una cantidad necesaria y suficiente para obtener una concentración micelar comprendida entre 0,1 y 1000, preferiblemente entre 1 y 1000 veces la CMC;
- la disolución de las saponinas manteniendo la solución a una temperatura entre 15 y 35 °C;
- 10 - la adición gota a gota de un precursor de sílice de modo que la relación entre la cantidad de precursor de sílice y la cantidad de agente de estructuración esté comprendida entre 0,5 y 50, preferentemente entre 1 y 50;
- el envejecimiento de la mezcla sin agitar durante un período de tiempo que varía de 10 a 100 horas y preferiblemente de 10 a 20 horas a una temperatura entre 20 y 70 °C;
- 15 - la filtración del producto envejecido en Büchner;
- la realización de lavados sucesivos a presión atmosférica y a temperatura controlada con una solución de etanol al 40 %vol; y
- 20 - el secado del producto a presión reducida.

En un modo de realización preferido, el método de producción de la sílice mesoporosa comprende las siguientes etapas:

- 25 - La introducción de saponinas en agua acidificada o no en un volumen necesario y suficiente para obtener una concentración micelar de entre 0,1 y 1000, preferiblemente entre 1 y 1000 veces la CMC;
- La disolución de las saponinas manteniendo la solución a una temperatura entre 15 y 35 °C;
- 30 - La adición gota a gota de un precursor de sílice de modo que la relación entre la cantidad de precursor de sílice y la cantidad de agente de estructuración esté comprendida entre 0,5 y 50, preferentemente entre 1 y 50;
- El envejecimiento de la mezcla con o sin agitación, durante 30 minutos a 72 horas a una temperatura entre 20 y 30 °C;
- 35 - La implementación de la evaporación por medio de aerosol. La mezcla de precursor-tensioactivo se aspira en el secador por pulverización y se empuja a través de una boquilla de dos fluidos o ultrasónica que tiene un orificio de 0,15 a 1,2 mm para generar gotas de aproximadamente 20 µm. La temperatura en la entrada de la columna está entre 120 y 250 °C y preferiblemente entre 140 y 180 °C. Un flujo de aire con una potencia inferior a 1 m³/min y una temperatura adecuada en la parte superior de la columna permiten, 1) la evaporación del disolvente acuoso, 2) el autoensamblaje de las micelas de tensioactivo y 3) la condensación del precursor de sílice.
- 40 - El polvo obtenido, de color blanquecino, se lava como se describió previamente.

45 El método de la invención permite obtener altas tasas de rendimiento del orden del 60 al 90 % con respecto a la masa esperada en sólido. Dicha masa se refiere a la suma de la masa de la sílice y del agente estructurante.

50 El proceso de síntesis de sílice mesoporosa según la invención se caracteriza por mezclar y hacer reaccionar un precursor de sílice y un agente de estructuración natural. La invención también se caracteriza por el hecho de que, teniendo en cuenta las propiedades químicas y biológicas del agente de estructuración, su eliminación se vuelve opcional. Ventajosamente, el agente de estructuración no se elimina, lo que permite acelerar el proceso industrial y reducir el coste de la industrialización.

55 En el caso de que se prevea o requiera la eliminación del agente de estructuración y, por lo tanto, de la saponina, este se puede eliminar lavando con agua subcrítica o mediante lavados sucesivos con agua o con una mezcla de agua/etanol al 40 %vol sin necesariamente tener que usar una etapa de calcinación. La saponina extraída podría usarse para la producción de otras sílices mesoporosas y/o para otras aplicaciones conocidas por el experto en la materia.

60 Ejemplos

Ejemplo 1:

65 Se añade ácido clorhídrico 12 N a 115 ml de agua para que el pH esté entre 1 y 2. Una cantidad de saponina (ABCR) que permite obtener 10 veces la concentración micelar crítica se disuelve con agitación a 25 °C en este

volumen de agua acidificada. A continuación, se añade una cantidad de tetraetoxisilano que permite obtener una relación precursor/agente de estructura de 50 con agitación gota a gota a una velocidad de 0,3 gramos por minuto. La mezcla obtenida tiene un pH entre 1 y 2. La mezcla se envejece sin agitación durante 16 horas a 65 °C. El gel obtenido se filtra en Büchner, se lavó varias veces con una solución de etanol al 40 %vol antes de secarse a presión reducida a 40 °C. El polvo obtenido es blanco. La sílice mesoporosa "green" recuperada presenta una superficie específica determinada por el método de BET de 850 m²g⁻¹, volumen de poro de 0,7 cm³g⁻¹ y mesoporos de 35 Å. La forma de las partículas obtenidas incluye esferas y bloques de sílices (la **figura 1** tomada por el microscopio electrónico PHILIPS XL 30 ESEM).

10 Ejemplo comparativo 2:

Se calcinaron 1,5 g de la sílice mesoporosa obtenida según el ejemplo 1 a 500 °C durante 4 horas. El polvo obtenido es blanco. La sílice mesoporosa tiene una superficie específica de 750 m²g⁻¹, un volumen de poro de 0,6 cm³g⁻¹ y mesoporos de 32 Å.

15 Ejemplo 3:

Una cantidad de saponina (Q-Naturale 200- Desert King) que presenta un contenido de saponinas triterpénicas del 67 al 73 % (peso seco) se disuelve con agitación a 25 °C en un volumen de agua acidificada que permite obtener una concentración correspondiente a 10 veces la concentración micelar crítica. A continuación, se añade una cantidad de tetraetoxisilano que permite obtener una relación precursor / agente de estructura de 10 con agitación gota a gota a una velocidad de 0,3 gramos por minuto. La mezcla obtenida tiene un pH entre 1 y 2. La mezcla se envejece sin agitación durante 12 a 16 horas a temperatura ambiente. El sol así obtenido se introduce en un atomizador (secador por pulverización) (secador por pulverización ProCept R&D - Bélgica) y se pulveriza utilizando una boquilla de dos fluidos que tiene un orificio de 0,4 mm bajo una presión de aire comprimido de 6 bares. La cantidad de solución a atomizar es de 200 ml. Las condiciones de funcionamiento del secador por atomización son las siguientes:

- La temperatura del aire entrante se fija en 180 °C
- La temperatura a la salida de la columna es de 60 °C
- La velocidad de atomización es de 7L.min⁻¹

Se recogen 2,24 gramos de polvo blanco de sílice mesoporosa con una densidad aparente muy baja.

El polvo obtenido se observa por microscopía electrónica y el análisis muestra la presencia de partículas en forma de copa que son características de las síntesis de secado por pulverización (Waldron K et al. Formation of monodisperse mesoporous silica microparticles via spray drying. Journal of Colloid and Interface Science 418 (2014) 225-233). El material sintetizado presenta una superficie específica de 648 m²g⁻¹, un volumen de poro de 0,38 cm³ g⁻¹ y mesoporos de 3,2 nm. La **Figura 5**, grabada a partir de un microscopio electrónico ESEM PHILIPS XL 30, muestra la forma de las partículas obtenidas. Una imagen que muestra la porosidad se muestra en la **figura 6** grabada a partir de un microscopio electrónico PHILIPS XL 30 ESEM.

45 Ejemplo 4:

Una cantidad de saponina (Q-Naturale 200- Desert King) que presenta un contenido de saponinas triterpénicas del 67 al 73 % (peso seco) se disuelve con agitación a 25 °C en un volumen de agua acidificada que permite obtener una concentración correspondiente a 10 veces la concentración micelar crítica. A continuación, se añade una cantidad de metasilicato de potasio que permite obtener una relación precursor/agente de estructura de 10 con agitación gota a gota a una velocidad de 0,3 gramos por minuto. La mezcla obtenida tiene un pH entre 1 y 2. La mezcla se envejece sin agitación durante 12 a 16 horas a temperatura ambiente. El sol así obtenido se introduce en un atomizador (secador por pulverización) (secador por pulverización ProCept R&D - Bélgica) y se pulveriza utilizando una boquilla de dos fluidos que tiene un orificio de 0,4 mm bajo una presión de aire comprimido de 6 bares. La cantidad de solución a atomizar es de 200 ml. Las condiciones de funcionamiento del secador por atomización son las siguientes:

- La temperatura del aire entrante se fija en 180 °C
- La temperatura a la salida de la columna es de 60 °C
- La velocidad de atomización es de 7L.min⁻¹
- Se recogen 3,19 gr de polvo blanco de sílice mesoporosa que tiene una densidad aparente muy baja.

El polvo blanco obtenido se lava con agua y luego se observa por microscopía electrónica en un microscopio Philips

XL30 ESEM. El análisis muestra la presencia de partículas esféricas, así como partículas de forma menos bien definida.

5 El material sintetizado presenta una superficie específica de $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Volumen de poro de $0,23 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y mesoporos de 19 nm.

REIVINDICACIONES

1. Una sílice mesoporosa preparada a partir de los componentes A y B, de modo que A es un tensioactivo de la familia de las saponinas y B es un precursor de sílice, dicha sílice comprende entre 1 % y 30 % en peso de tensioactivo.
2. La sílice mesoporosa según la reivindicación 1, en la que los mesoporos tienen un tamaño mínimo de 1 nm, calculado a partir de las isothermas de sorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) según el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).
3. La sílice mesoporosa según la reivindicación 1 o 2, cuyo volumen de poros es de al menos 0,1 cm³/g, calculado a partir de las isothermas de sorción de nitrógeno a temperatura de nitrógeno líquido (77 K) según el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).
4. La sílice mesoporosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el tensioactivo es de calidad alimentaria.
5. Método para producir sílice mesoporosa, en el que los componentes A y B se mezclan en un disolvente que comprende agua, de modo que A es un tensioactivo de la familia de las saponinas y B es un precursor de sílice.
6. Método según la reivindicación 5, en el que el precursor de sílice está representado por la fórmula Si(OR₁)(OR₂)(OR₃)(OR₄) donde R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre los grupos alquilo, hidroxilos, glicoles, trimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalen, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ilo, dimetilsililo, trimetilsililo, etoxisililo, tributoxisililo, dietoxi(metoxi)sililo, trimetoxisililo, etoxi(dimetoxi)sililo, butoxi(dipropoxi)sililo, tripropoxisililo, dietoxi(trimetilsililo)sililo, etoxi-bis(trimetilsililo)sililo, metil-bis(trimetilsililo)sililo, butoxi-bis(trimetilsililo)sililo, dietoxi(trietoxisililo)sililo, dimetil(vinil)sililo, trimetilsililo, (3-metilpentoxi)sililo, 4,7,7-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, 2,2,4-trimetil-3-biciclo [2.2.1]heptanilo, propan-2-ilo-bis (trimetilsililo)sililo, dibutoxi (trimetilsililo)sililo, trimetil trimetoxisililo, dibutoxi (etenil)sililo, dietil bis(trimetilsililo), (butan-2-ilo)sililo, diacetiloxi-[(2-metilpropan-2-il) oxi]sililo, acetiloxi(dietoxi)sililo, 4-(dimetilamino)fenilo, 4-(dimetilamino)fenilo, 2-(dietilamino)etilo, piridin-3-ilo, 2-metilpropan-2-ilo, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptilo, tricloro-2-etilbutoxi, ciclononilo, 1-metoxipropan-2-ilo, 2-(2-metoxietoxi)etilo, 2-butoxietilo, 2-etoxietilo, 2-metoxietilo, acetilo, acetiloxi(dipropoxi)sililo, 5-metil-2-propan-2-ilciclohexilo, butan-2-ilo, metilfenilo, ciclohexilo, 2-aminoetilo, fenilo, prop-2-enilo, 2-fluoroetilo, acetato o trihidroxisililo
- o
- por la fórmula xSiO₂:M_yO donde M es uno o más átomos de metal, uno o más átomos de metal de transición, uno o más átomos no metálicos, un metilamonio, un actínido, y = 1 o 2 o 3 o 4 y x es la relación molar SiO₂/M_yO.
7. Método según la reivindicación 5 y/o 6, en el que el tensioactivo se añade al disolvente en una cantidad suficiente para obtener una concentración micelar comprendida entre 1 y 1000 veces la concentración micelar crítica.
8. Método según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el precursor de sílice se añade al disolvente en una cantidad suficiente para que la proporción entre la cantidad de precursor de sílice y la cantidad de tensioactivo esté comprendida entre 0,5 y 50.
9. Método según una de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la temperatura del disolvente se mantiene entre 15 y 35 °C.
10. Método según una de las reivindicaciones 5 a 9, en el que el pH del disolvente es como máximo 7.
11. Método según una de las reivindicaciones 5 a 10, en el que la mezcla se deja reposar durante al menos 5 horas a una temperatura mínima de 20 °C, al reposo le sigue una etapa de filtración, obteniendo así un producto sólido a.
12. Método según una de las reivindicaciones 5 a 11, en el que la mezcla se agita durante al menos 10 minutos a una temperatura mínima de 20 °C, La agitación es seguida por una evaporación y/o aspiración de la mezcla, obteniendo así un producto sólido b.
13. Método según la reivindicación 11 y/o 12, en el que el producto a y/o el producto b se somete al menos a un lavado con una solución de etanol a presión atmosférica.
14. Método según la reivindicación 13, en el que el producto lavado se somete a al menos una etapa de secado a presión.
15. Uso de sílice mesoporosa como se describe en las reivindicaciones 1 a 4 para usos en los campos de la cosmética o de la alimentación humana o animal.

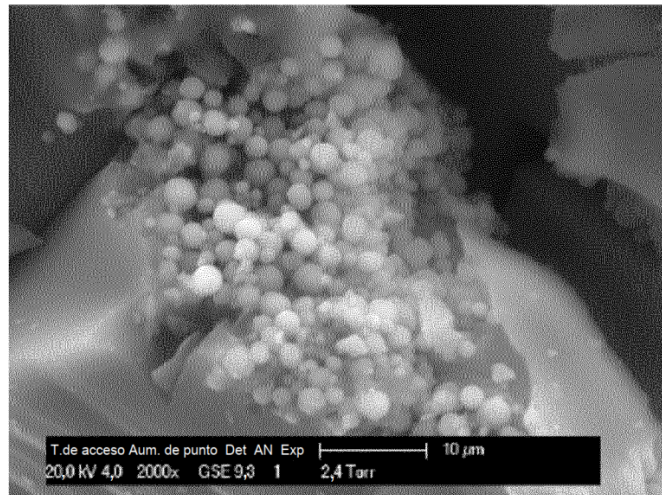


Figura 1

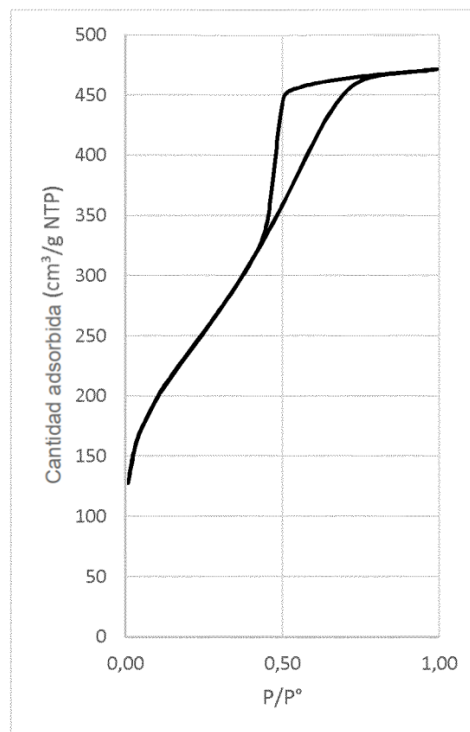


Figura 2

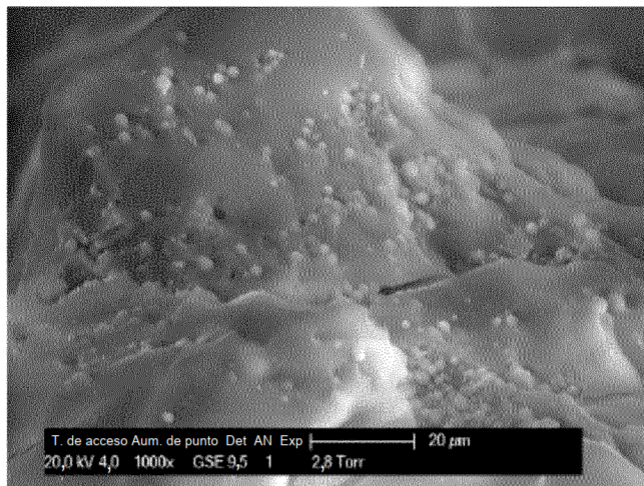


Figura 3

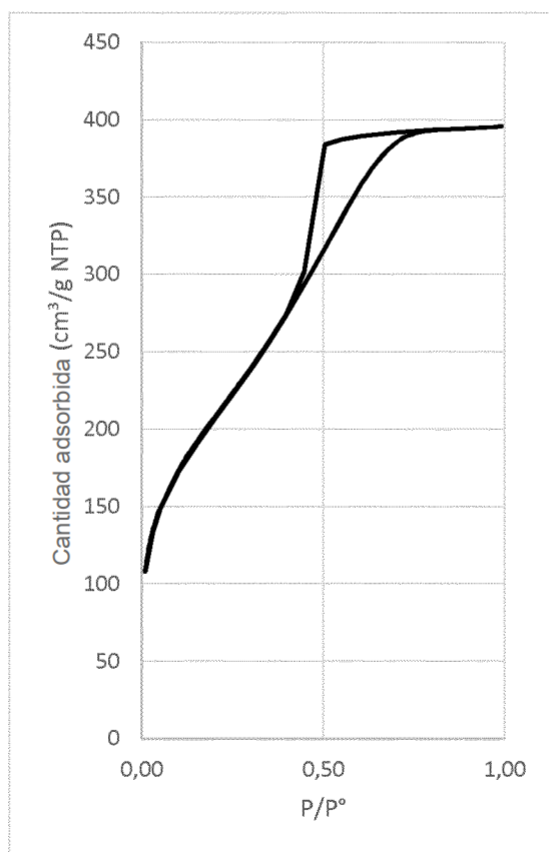


Figura 4

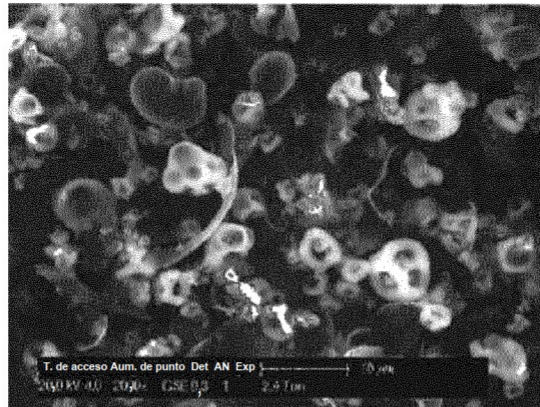


Figura 5

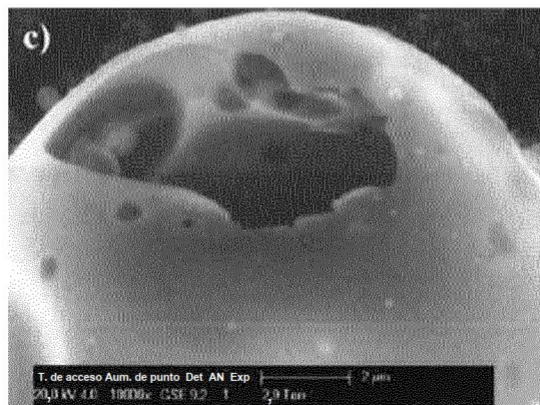


Figura 6

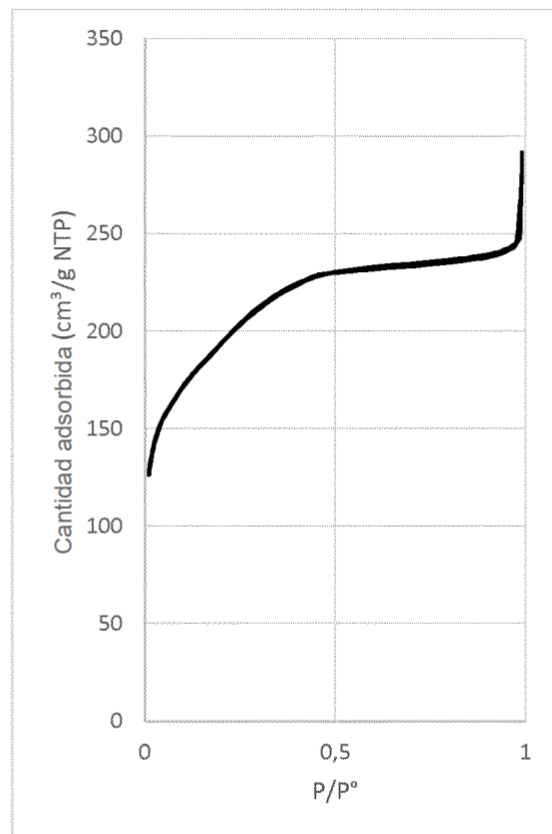


Figura 7

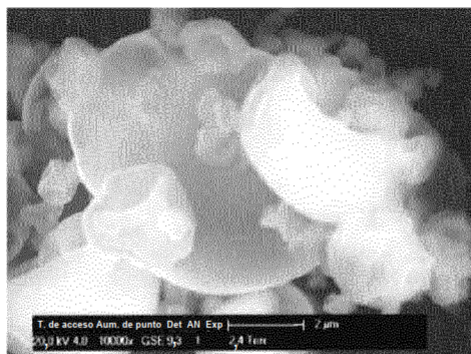


Figura 8

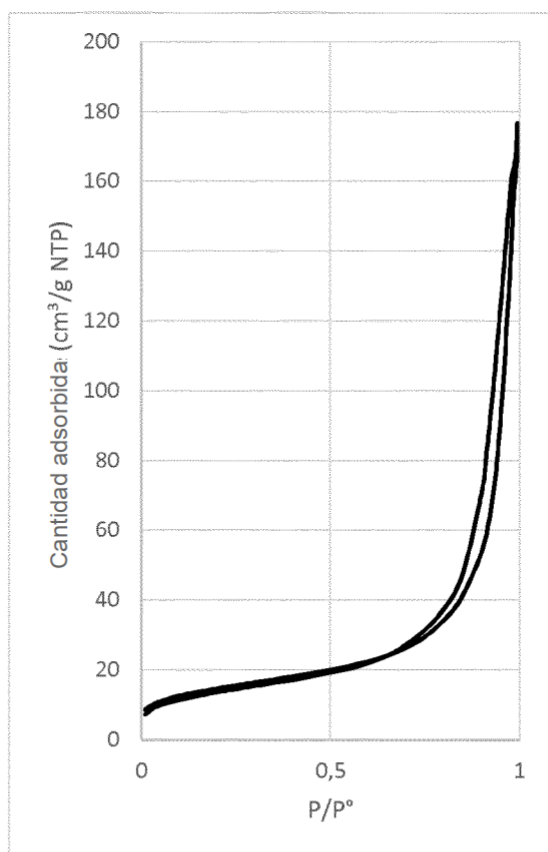


Figura 9