

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201892394 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.04.30

(22) Дата подачи заявки
2017.03.29

(51) Int. Cl. *C01B 33/18* (2006.01)
A23L 33/16 (2016.01)
A61K 8/25 (2006.01)
A61K 9/00 (2006.01)

(54) МЕЗОПОРИСТЫЕ ОКСИДЫ КРЕМНИЯ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 2016/5280

(32) 2016.04.22

(33) BE

(86) PCT/EP2017/057427

(87) WO 2017/182245 2017.10.26

(71) Заявитель:
СИЛ'ИННОВ СКРЛ (BE)

(72) Изобретатель:
Круазе-Берже Карин, Делмёль
Максим, Эстаже Жульен, Ману
Николя, Картюзе Бенуа (BE)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Данным изобретением предлагается мезо-пористый оксид кремния, полученный из компонентов А и В, где компонент А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а компонент В является прекурсором диоксида кремния. Данное изобретение предлагает также способ получения указанного оксида кремния.

A1

201892394

201892394

A1

МЕЗОПОРИСТЫЕ ОКСИДЫ КРЕМНИЯ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к мезопористому оксиду кремния и способу его получения. Этот способ и получаемый им оксид кремния отличаются использованием природных соединений, принадлежащих к группе сапонинов, в качестве структурирующих агентов.

Уровень техники

Пористые материалы, в особенности мезопористые оксиды кремния, обладают большой площадью поверхности, благодаря чему пользуются интересом в таких различных областях, как катализ, электроника, полупроводники и композитные материалы, так что в настоящее время они поистине незаменимы, включая области биологии и медицины.

Механизм синтеза структурированных мезопористых материалов на основе диоксида кремния (кремнеземов) хорошо известен. Этот механизм, известный как кооперативный темплатный механизм (Cooperative Templating Mechanism) (CTM), предполагает, что добавление прекурсора (предшественника) диоксида кремния, приводит путем взаимодействия с агрегатами, образованными поверхностно-активным веществом, к формированию структурированной гибридной органической/неорганической фазы. Таким образом, темплатный механизм основан на самосборке молекул поверхностно-активного вещества и неорганического прекурсора, приводящей к организации нужной системы. В качестве структурирующих агентов в синтезе мезопористых оксидов кремния используются весьма различные поверхностно-активные вещества. Они могут быть анионными, катионными или нейтральными.

При любом способе синтеза используются поверхностно-активные вещества не природного происхождения. Это соединения на базе нефтяных продуктов, которые должны быть экстрагированы из конечного материала, чтобы, с одной стороны, они могли быть использованы впоследствии в медицинских, биологических или фармацевтических применениях и, с другой стороны, обеспечить нужную пористость. В Европейском патенте № 2256088 для экстракции молекул поверхностно-активного вещества используется процесс кальцинации (обжига). Этот процесс, помимо того, что является весьма энергоемким, разрушает используемое поверхностно-активное вещество, так что его невозможно использовать повторно, что является недостатком, особенно если данное

поверхностно-активное вещество дорогое. К числу недостатков кальцинации относится также то, что она влияет на физико-химические свойства мезопористых материалов. Например, при обжиге снижается такой показатель, как «меш» (mesh) (см. Bérubé F., Kaliaguine S. *Micropor Mesopor Mat.* 2008, 115: 469-479). Кроме того, в силу экзотермичности процесса кальцинации увеличиваются дефекты, имеющиеся в неорганической структуре.

Для экстракции поверхностно-активного вещества из мезопористого материала существуют и другие методы. В работе Zhuang X., Qian X. Lv. J., Wan Y. (*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") описывается способ экстракции поверхностно-активного вещества с помощью серной кислоты. Недостатком этого способа является то, что происходит изменение поверхностно-активного вещества, не позволяющее использовать его повторно. Кроме того, для осуществления такого метода требуется установка тяжелой и дорогой системы для повторного использования кислоты.

В работе Tanev P.T., Pinnavaia T.J. (*Mater* 1996, 8 (8): 2068-2079) описывается способ экстрагирования поверхностно-активного вещества с помощью растворителя. Экстрагирование облегчается, когда поверхностно-активное вещество является неионогенным. Хотя этот метод обладает преимуществом возможности повторного использования поверхностно-активного вещества, его удаление из пористого материала остается неполным. В связи с этим данный способ, как правило, сочетают с обжигом, что позволяет полностью освободить поры синтезируемого материала.

Наконец, работа Huang C., Xu H., Li H. (*Separation and Purification Technology*, 118, 120-126 "Effect of the polar modifiers on supercritical extraction efficiency for hexagonal mesoporous silica materials: solubility parameter and polarity considerations") демонстрирует, что поверхностно-активное вещество можно экстрагировать из мезопористого материала сверхкритической жидкостью. Если этот метод эффективно удаляет поверхностно-активное вещество и сохраняет его в целости, его реализация на промышленном уровне сложна.

Таким образом, до сих пор мезопористые оксиды кремния должны были подвергаться процессу, обеспечивающему удаление поверхностно-активного вещества. Такой процесс довольно сложный, энергоемкий и дорогой. Поэтому существует нужда в способе синтеза мезопористых оксидов кремния, позволяющем избежать удаления поверхностно-активного вещества и/или облегчить, и/или удешевить его.

Цель данного изобретения – предложить решение по меньшей мере одной из

описанных выше проблем. Данным изобретением предлагается способ получения мезопористого оксида кремния и мезопористый оксид кремния, полученный этим способом. Указанные способ и оксид кремния соответствуют прилагаемой формуле изобретения.

Раскрытие изобретения

В первом аспекте данного изобретения предлагается мезопористый оксид кремния, полученный путем смешивания компонентов А и В, таких, что компонент А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а компонент В – прекурсором диоксида кремния.

Прекурсор диоксида кремния представлен формулой $\text{Si}(\text{OR } 1)(\text{OR } 2)(\text{OR } 3)(\text{OR } 4)$, в которой R1, R2, R3 и R4 выбирают независимо друг от друга из гидроксильной, алкильной, гликольной и триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталиновой групп, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ильной, диметилсилильной, триметилсилильной, этоксисилильной, трибутоксисилильной, диэтоксисилильной, триметоксисилильной, этокси(диметокси)силильной, бутокси(дипропокси)силильной, трипропоксисилильной, диэтоксисилильной, этокси-бис(триметилсилилокси)силильной, метил-бис(триметилсилилокси)силильной, бутокси-бис(триметилсилилокси)силильной, диэтоксисилильной, диметил(винил)силильной групп, триметилсилилокси-группы, (3-метилпентокси)силильной группы, 4,7,7-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, 2,2,4-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, пропан-2-илокси-бис(триметилсилилокси)силильной, дибутоксисилильной, триметилтриметоксисилильной, дибутоксисилильной, диэтил-бис(триметилсилильной), (бутан-2-илокси)силильной, диацетилокси-[(2-метилпропан-2-ил)окси]силильной, ацетилокси(диэтоксисилильной), 4-(диметиламино)фенильной, 4-(диметиламино)фенильной, 2-(диэтиламино)этильной, пиридин-3-ильной групп, 2-метилпропан-2-илокси-группы, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной групп, трихлор-2-этилбутоксисилильной, циклононильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтоксисилильной), 2-бутоксисилильной, 2-этоксисилильной, 2-метоксиэтильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной групп, бутан-2-илокси-группы, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной групп, ацетатной групп или тригидроксисилилокси-группы. Конфигурация $\text{R1} = \text{R2} = \text{R3} = \text{R4}$ входит в объем данного изобретения, или

формулой $x\text{SiO}_2:\text{M}_y\text{O}$, где М представляет один или более атомов металлов, один или более атомов переходных металлов, один или более атомов неметаллов,

метиламмоний, актинид, $y = 1$, или 2, или 3, или 4 и x представляет молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$.

Во втором аспекте данного изобретения предлагается способ получения мезопористого оксида кремния, при котором компоненты А и В смешивают в растворителе, содержащем воду, причем А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а В – это прекурсор диоксида кремния, представленный формулой $\text{Si}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, где R_1 , R_2 , R_3 и R_4 выбирают независимо друг от друга из гидроксильной, алкильной, гликольной и триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталиновой групп, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ильной, диметилсилильной, триметилсилильной, этоксисилильной, трибутоксисилильной, диэтокси(метокси)силильной, триметоксисилильной, этокси(диметокси)силильной, буюкси(дипропокси)силильной, трипропоксисилильной, диэтокси(триметилсилилокси)силильной, этокси-бис(триметилсилилокси)силильной, метил-бис(триметилсилилокси)силильной, буюкси-бис(триметилсилилокси)силильной, диэтокси(триэтоксисилилокси)силильной, диметил(винил)силильной групп, триметилсилилокси-группы, (3-метилпентокси)силильной группы, 4,7,7-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, 2,2,4-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, пропан-2-илокси-бис(триметилсилилокси)силильной, дибуюкси(триметилсилилокси)силильной, триметилтриметоксисилильной, дибуюкси(этинил)силильной, диэтил-бис(триметилсилильной), (бутан-2-илокси)силильной, диацетилокси-[(2-метилпропан-2-ил)окси]силильной, ацетилокси(диэтокси)силильной, 4-(диметиламино)фенильной, 4-(диметиламино)фенильной, 2-(диэтиламино)этильной, пиридин-3-ильной групп, 2-метилпропан-2-ил)окси-группы, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной группы, трихлор-2-этилбуюкси-группы, циклонильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтокси)этильной, 2-буюксиэтильной, 2-этоксиэтильной, 2-метоксиэтильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной групп, бутан-2-илокси-группы, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной групп, ацетатной группы, тригидроксисилилокси-группы. Конфигурация $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4$ входит в объем данного изобретения, или

формулой $x\text{SiO}_2:\text{M}_y\text{O}$, где М представляет один или более атомов металлов, один или более атомов переходных металлов, один или более атомов неметаллов, метиламмоний, актинид, $y = 1$, или 2, или 3, или 4 и x представляет молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$.

Мезопористый оксид кремния по данному изобретению можно использовать в

следующих областях: питание человека или животных. фармацевтическая промышленность, производство косметики.

Способ и оксид кремния по данному изобретению обладают рядом преимуществ по сравнению с известными в данной области техники оксидами кремния и способами их получения. Способ по данному изобретению позволяет получать оксид кремния, содержащий природные и пригодные для пищевых продуктов поверхностно-активные вещества, в частности поверхностно-активные вещества, относящиеся к группе сапонинов. Оксид кремния, содержащий природное поверхностно-активное вещество, можно использовать для различных применений. Полного удаления поверхностно-активного вещества из оксида кремния не требуется, и его присутствие в оксиде кремния не оказывает неблагоприятного воздействия на различные применения оксида кремния.

Благодаря тому, что оксид кремния по данному изобретению можно использовать без полного удаления из него поверхностно-активного вещества, становится возможным (i) сохранить свойства данного оксида кремния и избежать каких бы то ни было изменений в оксиде кремния, которые могут быть вызваны его обработкой, в частности обжигом, который предпринимается с целью удаления поверхностно-активного вещества; (ii) значительно сократить продолжительность и/или стоимость получения оксида кремния; (iii) избежать вреда для окружающей среды, поскольку не используются химикаты или энергоемкие методы, применяемые для удаления поверхностно-активных веществ.

В результате того, что свойства оксида кремния не изменяются (пункт (i) из указанных выше), обеспечиваются эффективность и оптимизация применений, в которых используется оксид кремния по данному изобретению.

И в тех случаях, когда необходимо удаление поверхностно-активного вещества, способ и оксид кремния по данному изобретению обладают преимуществом по сравнению с известными в данной области техники оксидами кремния и способами их получения. А именно, способ получения оксида кремния по данному изобретению позволяет удалить поверхностно-активное вещество путем всего лишь промывания водой или водно-спиртовым раствором. В силу того, что по данному изобретению используются пригодные для пищевых продуктов поверхностно-активные вещества, допустимо наличие остаточных количеств поверхностно-активных веществ в этих продуктах. При использовании более токсичных поверхностно-активных веществ становится необходимым полное их удаление, особенно в случае пищевых продуктов, медикаментов или косметических средств, и тогда часто требуется этап кальцинации при высокой температуре, а по данному изобретению это не нужно.

Краткое описание иллюстраций

Фигура 1 – фотография частиц оксида кремния, полученная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фигура 2 – график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 градусов Кельвина для частиц, полученных по Примеру 1.

Фигура 3 – фотография частиц оксида кремния, полученных по Примеру 2, выполненная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фигура 4 – график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 градусов Кельвина для частиц, полученных по Примеру 2.

Фигура 5 – фотография частиц оксида кремния, полученных по Примеру 3, выполненная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фигура 6 – фотография частиц оксида кремния, полученных по Примеру 3, демонстрирующая пористость этих частиц. Снимок выполнен с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фигура 7 – график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 градусов Кельвина для частиц, полученных по Примеру 3.

Фигура 8 – фотография частиц оксида кремния, полученных по Примеру 5, выполненная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фигура 9 – график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 градусов Кельвина для частиц, полученных по Примеру 4.

Осуществление изобретения

Данное изобретение относится к способу получения мезопористого оксида кремния. Этот способ отличается использованием по меньшей мере одного природного и пригодного для пищевых продуктов соединения, включая вещества из группы сапонинов, в качестве структурирующего агента. Данный способ может быть представлен технологией золь-гель или высушиванием путем распыления. Данное изобретение также относится к мезопористому оксиду кремния, полученному указанным способом.

В описании данного изобретения все термины, включая технические и научные, употребляются, если не оговорено иного, в значении общепринятом для специалистов в данной области техники. Для лучшего понимания утверждаемого в настоящем описании в него включены определения терминов.

В настоящем документе следующие термины употребляются в указанных ниже значениях.

Артикли (a/the) и слово «one» («один», «один из») в настоящем документе употребляются в значении как единственного, так и множественного числа, если только из

контекста с очевидностью не следует иного. Например, "a compartment" (ячейка) относится к одному либо ко множеству compartments (ячейкам).

Слово «приблизительно» в настоящем документе относится к измеряемым величинам – таким, как тот или иной показатель, количество, длительность и т.п., и означает, что данная величина включает отклонения на $\pm 20\%$ или меньше, предпочтительно на $\pm 10\%$ или меньше, более предпочтительно $\pm 5\%$ или меньше, еще более предпочтительно $\pm 1\%$ или меньше и еще более предпочтительно $\pm 0,1\%$ или меньше, когда речь идет об определенных величинах, коль скоро такие отклонения могут иметь место в описываемом изобретении. Однако следует учесть, что значения величин, сопровождающиеся словом «около», тоже включаются в раскрытие данного изобретения.

Выражения «подразумевать», «включать», «состоять из» и их производные в настоящем документе употребляются как синонимы выражений «содержать», «заключать в себе» и их производных и являются охватывающими и не ограничивающими терминами, определяя наличие/присутствие чего-либо, например того или иного компонента, не исключая дополнительные не указанные конкретно компоненты, признаки, элементы, члены, стадии, этапы или их наличие, известные в данной области техники или раскрытые в его пределах.

Значения величин, приведенные в виде диапазонов, указанных граничными значениями, включают все целые и дробные значения в пределах указанного диапазона, а также его граничные значения.

Мезопористый оксид кремния по данному изобретению также называют «зеленым» диоксидом кремния.

Термины «структурирующий агент» и «поверхностно-активное вещество» в настоящем документе употребляются как синонимы.

В первом аспекте данного изобретения предлагается мезопористый оксид кремния, получаемый из компонентов А и В, где А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а В – это прекурсор диоксида кремния. Оксид кремния получается в результате смешивания компонентов А и В. Прекурсор диоксида кремния может быть растворим либо не растворим в воде.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения прекурсор диоксида кремния представлен формулой $\text{Si}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, в которой R1, R2, R3 и R4 выбирают независимо друг от друга из гидроксильной, алкильной, гликольной и триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталиновой групп, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ильной, диметилсилильной, триметилсилильной, этоксисилильной, трибутоксисилильной, диэтокси(метокси)силильной, триметоксисилильной, этокси(диметокси)силильной,

бутоксидипропоксисилильной, трипропоксисилильной, диэтоксидиметилсилилоксисилильной, этокси-бис(триметилсилилоксисилильной), метил-бис(триметилсилилоксисилильной), бутокси-бис(триметилсилилоксисилильной), диэтоксидиэтоксисилилоксисилильной, диметил(винил)силильной групп, триметилсилилокси-группы, (3-метилпентокси)силильной группы, 4,7,7-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, 2,2,4-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, пропан-2-илокси-бис(триметилсилилоксисилильной), дибутоксидиметилсилилоксисилильной, триметилтриметоксисилильной, дибутоксидиэтилсилильной, диэтил-бис(триметилсилильной), (бутан-2-илокси)силильной, диацетилокси-[(2-метилпропан-2-ил)окси]силильной, ацетилоксидиэтоксисилильной, 4-(диметиламино)фенильной, 4-(диметиламино)фенильной, 2-(диэтиламино)этильной, пиридин-3-ильной групп, 2-метилпропан-2-илокси-группы, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной группы, трихлор-2-этилбутоксигруппы, циклонильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтоксидиэтил)этильной, 2-бутоксидиэтилэтильной, 2-этоксидиэтилэтильной, 2-метоксидиэтилэтильной, ацетильной, ацетилоксидипропоксисилильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной групп, бутан-2-илокси-группы, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной групп, ацетатной групп или тригидроксисилилокси-группы. Конфигурация $R1 = R2 = R3 = R4$ входит в объем данного изобретения.

Алкильные группы выбирают предпочтительно из метильной и этильной групп. Предпочтительно, чтобы все связи O-R были гидролизуемыми. Предпочтительными прекурсорами диоксида кремния, описываемыми формулой $Si(OR)_4$ являются тетраэтилортосиликат и/или тетраметилортосиликат. По одному из воплощений данного изобретения прекурсор диоксида кремния представлен формулой $xSiO_2 \cdot M_yO$, где M является одним или более атомов металлов, одним или более атомов переходных металлов, одним или более атомов неметаллов, метиламмонием, актинидом, $y = 1$, или 2, или 3, или 4 и x представляет молярное отношение SiO_2/M_yO . Атомом металла может быть атом щелочного металла ($y = 2$) или щелочноземельного металла ($y = 1$). Прекурсор диоксида кремния, описываемый формулой $xSiO_2/M_yO$, выбирают из группы, включающей ортосиликат, метасиликат натрия, калия или кальция.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения структурирующий агент принадлежит к группе сапонинов. Сапонины – это амфифильные соединения, образующиеся в природе в некоторых растениях или животных и обладающие свойствами поверхностно-активных веществ. Наиболее важные источники сапонинов из числа используемых в производстве пищевых и косметических продуктов –

древовидные вечнозеленые растения квилая мыльная (*Quillaja saponaria* Molina) и юкка Шидигера, или испанский кинжал (*Yucca schidigera*) (оба вида родом из Южной Америки) и чайный куст - кустарник китайская камелия *Camellia sinensis* (родом из Юго-Восточной Азии).

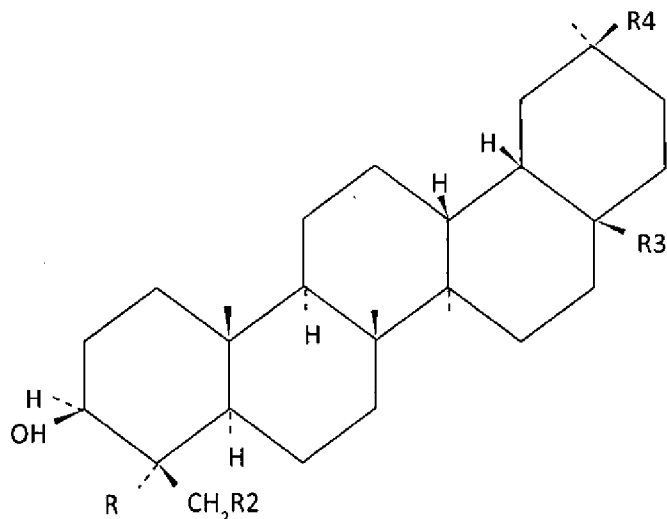
Авторы данного изобретения обнаружили, что в присутствии природных поверхностно-активных веществ из группы сапонинов достигается механизм кооперативной самосборки. По-видимому, как в случае «обычных» используемых в промышленности поверхностно-активных веществ, молекулы сапонинов агрегируют, образуя с прекурсором оксида кремния гибридную фазу, на которой происходит синтез мезопористого материала.

Сапонины, используемые по данному изобретению, представляют собой тритерпеновые гликозиды, основная структура которых (I) агликон (сапогенин) бывает в следующих формах: даммарендиолы (даммараны), кукурбитадиенолы (кукурбитаны), гопанолы (гопаны), ланостеролы (ланостаны), тирукалладиенолы (тирукалланы), β -амирин (олеананы), α -амирин (урсаны), таракастеролы (таракастераны), лупеол (лупаны).

К агликоновому скелету также могут быть присоединены метильные радикалы, карбоксильные группы, альдегидные или спиртовые группировки, атомы водорода, гидроксильные группы, неразветвленные или разветвленные углеводные цепочки с гликозидными связями. В углеводных цепочках предпочтительны следующие сахара: D-глюкоза, L-рамноза, D-галактоза, D-глюкуроновая кислота, L-арабиноза, D-ксилоза, D-фруктоза, D-адипоза, D-фукоза. В тех случаях, когда агликон содержит цепочку из остатков сахаров, соединение называют монодесмозидом; когда к скелету агликона присоединены две цепочки, образованные гликозидными связями, всю молекулу называют бидесмозидом.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения используется сапонин с изображенной ниже олеанановой структурой, в которой R1 и R4 представляют метильные группы, R2 представляет водород, а R3 – карбоксильную группу.

Структура (I)



В другом предпочтительном воплощении данного изобретения структурирующий агент содержит один или более из следующих сапонинов: сапонин 1, сапонин 2, сапонин 3, сапонин 4, сапонин 5, сапонин 6, сапонин 6, сапонин 7, сапонин 8, сапонин 9, сапонин 10, сапонин 19, сапонин 20a, сапонин 20b, сапонин 21a, сапонин 21b, сапонин 22a, сапонин 22b, сапонин 23, сапонин S7, сапонин S8, сапонин S9, сапонин S10, сапонин SU, сапонин S12, квилайевые сапонины 7, 17, 18, 21 (обозначаемые также QA-7, QA-17, QA-18, QA-21).

В одном из воплощений данного изобретения в используемых сапонах имеется структура стероидного агликона спиростанолового или фураностанолового типа или структура стероидного гликоалкалоида спироаланового или соланиданового типа.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения предлагаемый мезопористый оксид кремния содержит самое большее 30% (масса/масса относительно массы твердого вещества) структурирующего агента, предпочтительно от 1% до 20%, более предпочтительно от 1% до 5% (масса/масса относительно массы твердого вещества). Указанная масса твердого вещества относится к сумме масс оксида кремния и структурирующего агента.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения предлагаемый оксид кремния содержит мезопоры с минимальным средним диаметром 1 нм. Размер пор рассчитывали по изотермам адсорбции азота при температуре жидкого азота (77 градусов Кельвина) согласно методу Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett, Joyner, Halenda; сокращенно ВЖН). Диаметр мезопор оксида кремния, установленный по изотермам адсорбции азота при 77К, составляет 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 или 25 нм, или любое значение, промежуточное между указанными

величинами.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения площадь поверхности предлагаемого оксида кремния, рассчитанная по изотермам адсорбции азота при температуре жидкого азота (77 К) согласно методу Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer, Emmett, Teller; сокращенно BET) составляет по меньшей мере 20 м²/г, 40 м²/г, 50 м²/г или 60 м²/г. Удельная поверхность составляет самое большее 800 м²/г, 900 м²/г, 1000 м²/г или 1500 м²/г, или любое значение, промежуточное между указанными.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения объем пор в предлагаемом оксиде кремния рассчитывали по изотермам адсорбции азота при температуре жидкого азота (77 К) согласно методу Баррета-Джойнера-Халенды. Указанный объем пор составляет по меньшей мере 0,1 см³/г, 0,2 см³/г, 0,4 см³/г, 0,5 см³/г и самое большее 0,6 см³/г, 0,8 см³/г, 1 см³/г, 1,2 см³/г, 1,5 см³/г, или любое значение, промежуточное между указанными величинами.

Во втором аспекте данного изобретения предлагается способ получения мезопористого оксида кремния, при котором компоненты А и В смешивают в растворителе, содержащем воду, причем компонент А является природным поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а компонент В – это прекурсор диоксида кремния. Компоненты А и В берутся такие, как описано выше. Способ по данному изобретению осуществляется с использованием мицеллярного раствора поверхностно-активного вещества в растворителе, содержащем воду, в который добавляют источник диоксида кремния. Указанный источник диоксида кремния добавляют предпочтительно по каплям. Растворителем предпочтительно служит вода или водно-спиртовой раствор. Поверхностно-активное вещество берется такое, как описано выше.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения прекурсор диоксида кремния представлен формулой $\text{Si}(\text{OR})_4$, где R – это алкильная группа, или формулой $x \text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$, где M – это атом металла, $y = 1$ или 2 и x – молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$. Прекурсор диоксида кремния такой, как описано выше.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения поверхностно-активное вещество добавляют в растворитель в количестве, достаточном для получения такой концентрации мицелл, которая является 0,1-1000-кратной по отношению к критической концентрации мицелл. Предпочтительно, когда поверхностно-активное вещество добавляют в растворитель в количестве, достаточном для получения такой концентрации мицелл, которая является 10-900-кратной, 20-800-кратной, 30-700-кратной, 40-600-кратной, 50-500-кратной, 60-400-кратной, 300-кратной, 80-200-кратной, 90-100-кратной относительно значения критической концентрации мицелл или имеет любое

значение, промежуточное между указанными величинами.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения прекурсор диоксида кремния добавляют в растворитель в количестве, достаточном для того, чтобы отношение количества прекурсора диоксида кремния к количеству структурирующего агента составляло от 0,1 до 50. Прекурсор диоксида кремния добавляют к растворителю предпочтительно по каплям.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения температура раствора, получающегося после добавления к растворителю прекурсора диоксида кремния, поддерживается в диапазоне от 15°C до 35°C, предпочтительно от 20°C до 25°C. В растворе поверхностно-активного вещества рН составляет самое большее 7. Этот раствор может иметь кислый рН, что достигается добавлением соответствующих растворов и/или соединений, например HCl. В этом растворе рН может быть 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или иметь любое значение, промежуточное между указанными. Предпочтительно рН раствора составляет 1.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения полученную смесь оставляют в покое (выдерживают) в течение по меньшей мере 5 часов, самое большее в течение 24 часов при температуре минимум 20°C. После этого следует этап фильтрации, в результате чего получается твердый продукт «а». Можно также перемешивать указанную смесь в течение по меньшей мере 10 минут при температуре минимум 20°C, после перемешивания смесь выпаривают, в результате чего получается твердый продукт «b». Продукт «а» и/или продукт «b» затем промывают по меньшей мере один раз этанолом, водой или водно-спиртовым раствором при атмосферном давлении. Промытый продукт затем подвергают по меньшей мере одной стадии высушивания при пониженном давлении от 0,1 до 20 мм рт. ст.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения предлагаемый способ получения мезопористого оксида кремния включает следующие этапы (стадии):

- введение сапонинов в подкисленную воду в количестве, необходимом и достаточном для достижения концентрации мицелл, которая превышает критическую концентрацию мицеллообразования (СМС) в 0,1-1000 раз, предпочтительно в 1-1000 раз;
- растворение сапонинов путем выдерживания раствора при температуре от 15°C до 35°C;
- добавление по каплям прекурсора диоксида кремния в таком количестве, что соотношение между количеством прекурсора диоксида кремния и количеством структурирующего агента составляет от 0,5 до 50, предпочтительно от 1 до 50;
- выдерживание (созревание) полученной смеси без перемешивания в течение

промежутка времени продолжительностью от 10 до 100 часов, предпочтительно от 10 до 20 часов, при температуре от 20°C до 70°C;

- фильтрацию выдержанного продукта с помощью бюхнеровской воронки;
- последовательные промывания 40%-ным (объем/объем) раствором этанола при атмосферном давлении и контролируемой температуре; и
- высушивание продукта при пониженном давлении.

В предпочтительном воплощении данного изобретения предлагаемый способ получения мезопористого оксида кремния включает следующие этапы:

- введение сапонинов в подкисленную воду (или нет) в объеме, необходимом и достаточном для достижения концентрации мицелл, которая превышает критическую концентрацию мицеллообразования (СМК) в 0,1-1000 раз, предпочтительно в 1-1000 раз;
- растворение сапонинов путем выдерживания раствора при температуре раствора от 15°C до 35°C;
- добавление по каплям прекурсора диоксида кремния в таком количестве, что соотношение между количеством прекурсора диоксида кремния и количеством структурирующего агента составляет от 0,5 до 50, предпочтительно от 1 до 50;
- выдерживание (созревание) полученной смеси при перемешивании или без него в течение промежутка времени продолжительностью от 30 минут до 72 часов при температуре от 20°C до 30°C;
- осуществление испарения аэрозоля. Смесь, содержащая прекурсор диоксида кремния и структурирующий агент, загружается в распылительную сушилку и проходит через двухпоточную или ультразвуковую форсунку с выходным отверстием диаметром от 0,15 мм до 1,2 мм, так что образуются капли размером 20 мкм. Входная температура составляет от 120°C до 250°C, предпочтительно от 140°C до 180°C. При скорости потока воздуха менее 1 м³/мин и подходящей температуре в верху входной трубки достигаются 1) испарение водного растворителя, 2) самосборка мицелл поверхностно-активного вещества и 3) конденсация прекурсора диоксида кремния.
- промывание получаемого в результате беловатого порошка, как описано выше.

Способ по данному изобретению обеспечивает высокий выход продукта, а именно 60%-90% относительно ожидаемой массы твердого вещества. Указанная масса твердого вещества относится к сумме масс оксида кремния и структурирующего агента.

Способ получения мезопористого оксида кремния по данному изобретению отличается тем, что смешиваются и взаимодействуют прекурсор диоксида кремния и

природный структурирующий агент. Данное изобретение также отличается тем, что с точки зрения химических и биологических свойств структурирующего агента, его удаление не является необходимым. Предпочтительно, когда структурирующий агент не удаляют, благодаря чему производственный процесс ускоряется и удешевляется.

В том случае, когда предполагается или требуется удаление структурирующего агента (сапонины), это может быть выполнено промыванием субкритической водой или последовательными промываниями водой либо водой/водным 40%-ным (объем/объем) раствором этилового спирта, причем этап обжига не нужен. Экстрагированный сапонин можно использовать для получения других мезопористых оксидов кремния и/или в других применениях, известных специалистам в данной области техники.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

К 115 мл воды прибавляют 12 н соляную кислоту, так что pH становится в диапазоне от 1 до 2. К этому объему подкисленной воды прибавляют сапонин (ABCR) в таком количестве, чтобы достигалось 10-кратное превышение критической концентрации мицеллообразования, и растворяют путем перемешивания при температуре 25°C. Затем при перемешивании по каплям (со скоростью 0,3 г/мин) прибавляют тетраэтоксисилан в таком количестве, чтобы соотношение прекурсор диоксида кремния/структурирующий агент составляло 50. В полученной смеси pH составляет от 1 до 2. Смесь оставляют созреть, не перемешивая, в течение 16 часов при температуре 65°C. Полученный в результате гель фильтруют при помощи бюхнеровской воронки, несколько раз промывают водным раствором этилового спирта концентрацией 40% (объем/объем) и затем высушивают при пониженном давлении и температуре 40°C. Получается порошок белого цвета. Продукт – «зеленый» мезопористый оксид кремния - характеризуется удельной площадью поверхности (определяемой методом Брюнера-Эммета-Теллера, BET) 850 м²/г, объемом пор 0,7 см³/г и диаметром пор 35 Å. По форме полученные частицы оксида кремния сферические или кубические (см. фиг. 1; фото получено с помощью электронного микроскопа PHILIPS XL 30 ESEM).

Пример 2

Мезопористый оксид кремния, полученный по примеру 1, в количестве 1,5 г подвергали кальцинации при 500°C в течение 4 часов. Получаемый в результате порошок мезопористого оксида кремния был белого цвета и характеризовался площадью поверхности 750 м²/г, объемом пор 0,6 см³/г и диаметром пор 32 Å.

Пример 3

Препарат квилайевых сапонинов (Q-Naturale 200-Desert King) в таком количестве,

что содержание тритерпеновых сапонинов составляет 67-73% (в расчете на сухую массу), растворяли при перемешивании при температуре 25°C в таком объеме подкисленной воды, чтобы получилась концентрация в 10 раз больше критической концентрации мицеллообразования. Прибавляли по каплям со скоростью 0,3 г/мин при перемешивании тетраэтоксисилан в таком количестве, чтобы соотношение прекурсор диоксида кремния/структурирующий агент составило 10. В полученной смеси pH был в диапазоне от 1 до 2. Эту смесь оставляли «созревать» без перемешивания в течение 12-16 часов при комнатной температуре.

Полученный таким образом материал загружали в распылительную сушилку (ProSept R&D spray dryer - Belgium) и распыляли, используя двухпоточную форсунку с отверстием 0,4 мм при давлении сжатого воздуха 6 бар. Количество раствора, подлежащего распылению, составляло 200 мл. Рабочие условия распылительной сушилки были следующие:

- температура входящего воздуха 180°C
- температура на выходе 60°C
- скорость распыления 7 л/мин.

В результате было собрано 2,24 г белого порошка мезопористого оксида кремния с очень низкой насыпной плотностью.

Полученный порошок изучали с помощью электронного микроскопа, и анализ показал наличие чашевидных частиц, что характерно для получения подобных материалов методом распылительной сушки (см. Waldron K et al., Formation of monodisperse mesoporous silica microparticles via spray drying, *Journal of Colloid and Interface Science* 418 (2014) 225-233). Показатели полученного таким образом материала: удельная площадь поверхности 648 м²/г, объем пор 0,38 см³/г, диаметр пор 3,2 нм. На фиг.5, представляющей фотографию, сделанную с помощью электронного микроскопа PHILIPS XL 30 ESEM, видна форма полученных частиц. На фиг. 6, представляющей фотографию, сделанную с помощью электронного микроскопа PHILIPS XL 30 ESEM, виден характер пористости этих частиц.

Пример 4

Препарат квилайевых сапонинов (Q-Naturale 200-Desert King) в таком количестве, что содержание тритерпеновых сапонинов составляет 67-73% (в расчете на сухую массу), растворяли при перемешивании при температуре 25°C в таком объеме подкисленной воды, чтобы получилась концентрация в 10 раз больше критической концентрации мицеллообразования. Прибавляли по каплям со скоростью 0,3 г/мин при перемешивании метасиликат калия в таком количестве, чтобы соотношение прекурсор диоксида

кремния/структурирующий агент составило 10. В полученной смеси pH был от 1 до 2. Эту смесь оставляли «созревать» без перемешивания в течение 12-16 часов при комнатной температуре. Полученный таким образом материал загружали в распылительную сушилку (ProSept R&D spray dryer - Belgium) и распыляли, используя двухпоточную форсунку с отверстием 0,4 мм при давлении сжатого воздуха 6 бар. Количество раствора, подлежащего распылению, составляло 200 мл. Рабочие условия распылительной сушилки были следующие:

- температура входящего воздуха 180°C
- температура на выходе 60°C
- скорость распыления 7 л/мин.

В результате было собрано 3,19 г белого порошка мезопористого оксида кремния с очень низкой насыпной плотностью. Этот белый порошок промывали водой, после чего изучали с помощью электронного микроскопа Philips XL30 ESEM. Анализ показал наличие сферических частиц, а также частиц с менее четкой формой.

Синтезированный материал характеризовался удельной площадью поверхности 50 м²/г, объемом пор 0,23 см³/г и диаметром пор 19 нм.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Мезопористый оксид кремния, полученный из компонентов А и В, где компонент А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а компонент В является прекурсором диоксида кремния, причем указанный оксид кремния содержит от 1 до 30% массовых поверхностно-активного вещества.

2. Мезопористый оксид кремния по пункту 1, в котором предшественник диоксида кремния представлен формулой $\text{Si}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, где R1, R2, R3 и R4 выбирают независимо друг от друга из групп гидроксильной, алкильной, гликольной, триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталиновой, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ильной, диметилсилильной, триметилсилильной, этоксисилильной, трибутоксисилильной, диэтоксисилильной, триметоксисилильной, этокси(диметокси)силильной, бутокси(дипропокси)силильной, трипропоксисилильной, диэтоксисилильной, этокси-бис(триметилсилилокси)силильной, метил-бис(триметилсилилокси)силильной, бутокси-бис(триметилсилилокси)силильной, диэтоксисилильной, диметил(винил)силильной групп, триметилсилилокси-группы, (3-метилпентокси)силильной группы, 4,7,7-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, 2,2,4-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, пропан 2-илокси-бис(триметилсилилокси)силильной, дибутоксисилильной, триметилтриметоксисилильной, дибутоксисилильной, диэтил-бис(триметилсилильной), (бутан-2-илокси)силильной, диацетилокси-[(2-метилпропан-2-ил)окси]силильной, ацетилокси(диэтоксисилильной), 4-(диметиламино)фенильной, 4-(диметиламино)фенильной, 2-(диэтиламино)этильной, пиридин-3-ильной групп, 2-метилпропан-2-илокси-группы, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной группы, трихлор-2-этилбутоксисилильной, циклонильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтоксисилильной), 2-бутоксисилильной, 2-этоксисилильной, 2-метоксиэтильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной групп, бутан-2-илокси-группы, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной групп, ацетатной группы или тригидроксисилилокси-группы, или

формулой $x\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$, где М представляет один или более атомов металлов, один или более атомов переходных металлов, один или более атомов неметаллов, метиламмоний, актинид, $y = 1$, или 2, или 3, или 4 и x представляет молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$.

3. Мезопористый оксид кремния по пункту 1 или 2, в котором все связи O-Rn, где n составляет 1, 2, 3 или 4, являются гидролизуемыми.

4. Мезопористый оксид кремния по одному из пунктов 1-3, в котором R является этильной или метильной группой.

5. Мезопористый оксид кремния по одному из пунктов 1-4, в котором минимальный диаметр пор составляет 1 нм.

6. Мезопористый оксид кремния по одному из пунктов 1-5, в котором удельная площадь поверхности, определенная по методу Брюнера-Эммета-Теллера (БЕТ) составляет по меньшей мере 20 м²/г.

7. Мезопористый оксид кремния по одному из пунктов 1-6, в котором объем пор составляет по меньшей мере 0,1 см³/г.

8. Мезопористый оксид кремния по одному из пунктов 1-7, в котором поверхностно-активное вещество представляет собой пищевой продукт.

9. Способ получения мезопористого оксида кремния, в котором компоненты А и В смешивают в растворителе, содержащем воду, причем А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а В является прекурсором диоксида кремния.

10. Способ по пункту 9, в котором прекурсор диоксида кремния представлен формулой $\text{Si}(\text{OR}_1)(\text{OR}_2)(\text{OR}_3)(\text{OR}_4)$, где R1, R2, R3 и R4 выбирают независимо друг от друга из групп гидроксильной, алкильной, гликольной, триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталиновой групп, 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ильной, диметилсилильной, триметилсилильной, этоксисилильной, трибутоксисилильной, диэтоксисилильной, триметоксисилильной, этокси(диметокси)силильной, бутокси(дипропокси)силильной, трипропоксисилильной, диэтоксисилильной, этокси-бис(триметилсилилокси)силильной, метил-бис(триметилсилилокси)силильной, бутокси-бис(триметилсилилокси)силильной, диэтоксисилильной, диметил(винил)силильной групп, триметилсилилокси-группы, (3-метилпентокси)силильной группы, 4,7,7-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, 2,2,4-триметил-3-бицикло[2.2.1]гептанильной, пропан-2-илокси-бис(триметилсилилокси)силильной, дибутоксисилильной, триметилтриметоксисилильной, дибутоксисилильной, диэтил-бис(триметилсилильной), (бутан-2-илокси)силильной, диацетилокси-[(2-метилпропан-2-ил)окси]силильной, ацетилокси(диэтоксисилильной), 4-(диметиламино)фенильной, 4-(диметиламино)фенильной, 2-(диэтиламино)этильной, пиридин-3-ильной групп, 2-метилпропан-2-илокси-группы, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной группы, трихлор-2-этилбутоксисилильной, циклонильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтоксисилильной), 2-бутоксисилильной, 2-этоксисилильной, 2-метоксиэтильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной

групп, бутан-2-илокси-группы, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной групп, ацетатной группы или тригидроксисилилокси-группы, или

формулой $x\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$, где М представляет один или более атомов металлов, один или более атомов переходных металлов, один или более атомов неметаллов, метиламмоний, актинид, $y = 1$, или 2, или 3, или 4 и x представляет молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$.

11. Способ по одному из пунктов 9-10, в котором в котором поверхностно-активное вещество добавляют в растворитель в количестве, достаточном для достижения концентрации мицелл, в 1-1000 раз превышающей критическую концентрацию мицеллообразования.

12. Способ по одному из пунктов 9-11, в котором прекурсор диоксида кремния добавляют в растворитель в количестве, достаточном для достижения соотношения количества прекурсора диоксида кремния и количества структурирующего агента в диапазоне от 0,5 до 50.

13. Способ по одному из пунктов 9-12, в котором прекурсор диоксида кремния добавляют в растворитель по каплям.

14. Способ по одному из пунктов 9-13, в котором температуру растворителя поддерживают в диапазоне 15-35°C.

15. Способ по одному из пунктов 9-14, в котором pH растворителя составляет самое большее 7.

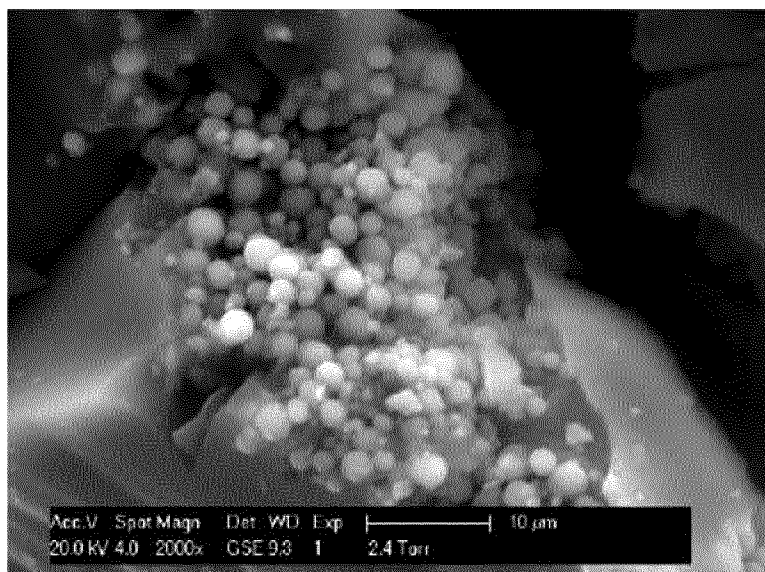
16. Способ по одному из пунктов 9-15, в котором смесь выдерживают при температуре минимум 20°C в течение по меньшей мере 5 часов, после чего следует этап фильтрации и в результате получают твердый продукт «а».

17. Способ по одному из пунктов 9-16, в котором смесь перемешивают в течение по меньшей мере 10 минут при температуре минимум 20°C, после чего следует ее выпаривание и/или вакуумирование и в результате получают твердый продукт «b».

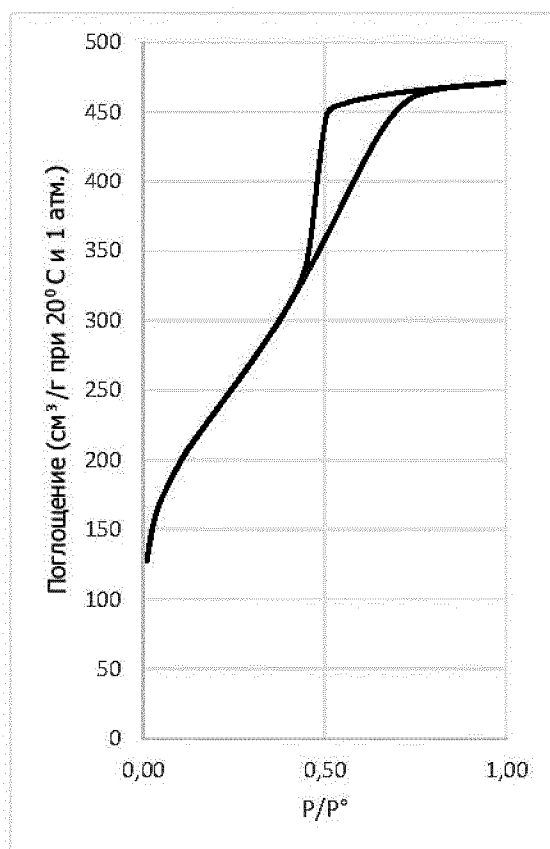
18. Способ по одному из пунктов 9-17, в котором продукт «а» и/или продукт «b» по меньшей мере один раз промывают раствором этилового спирта при атмосферном давлении.

19. Способ по одному из пунктов 9-18, в котором промытый продукт по меньшей мере один раз высушивают при пониженном давлении.

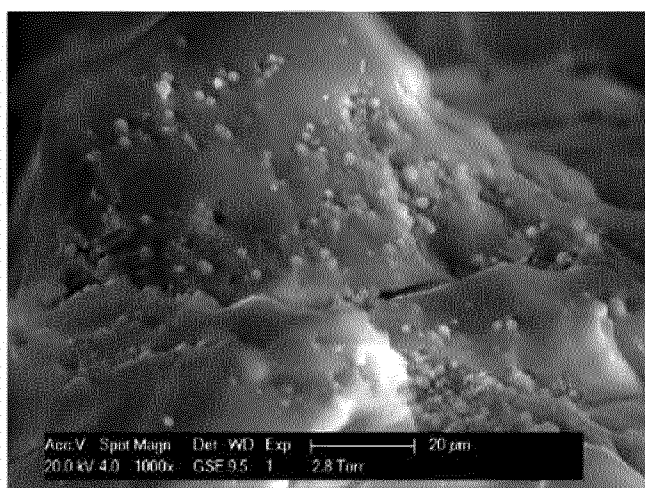
20. Применение мезопористого оксида кремния, по любому из пунктов 1-8, в производстве продуктов питания или кормов, лекарственных препаратов для людей или животных, косметических средств, антисептических и дезинфицирующих средств.



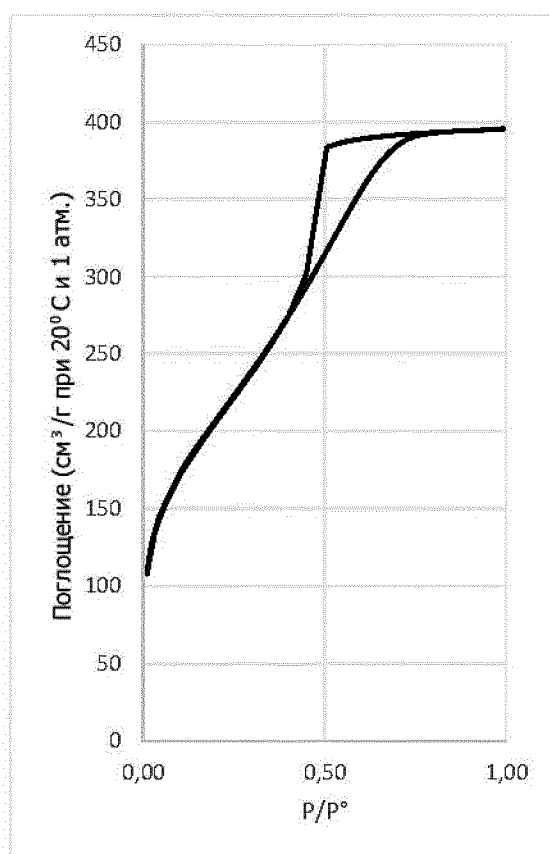
Фиг. 1



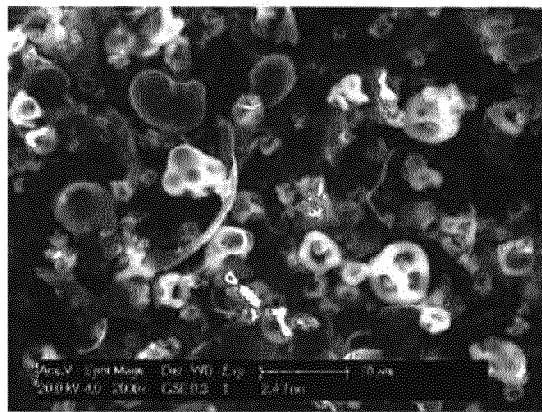
Фиг. 2



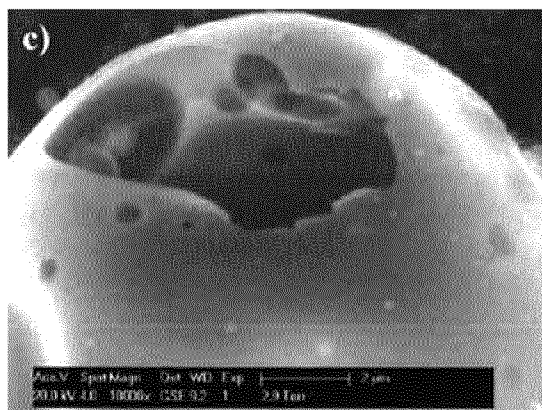
Фиг. 3



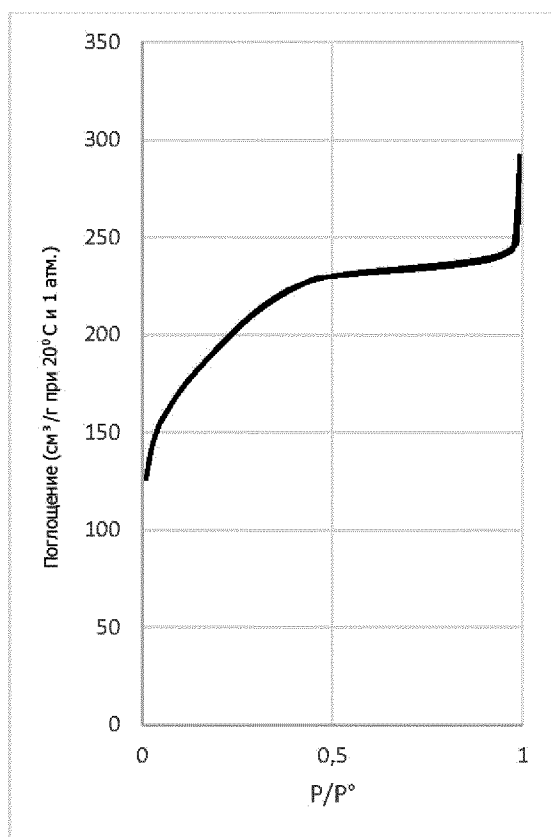
Фиг. 4



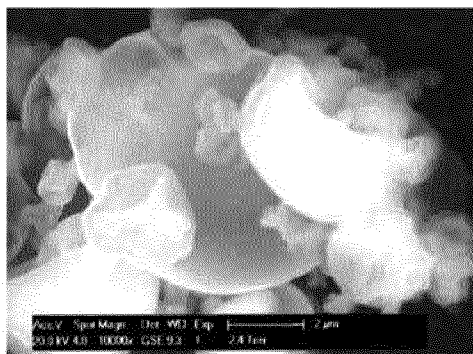
Фиг. 5



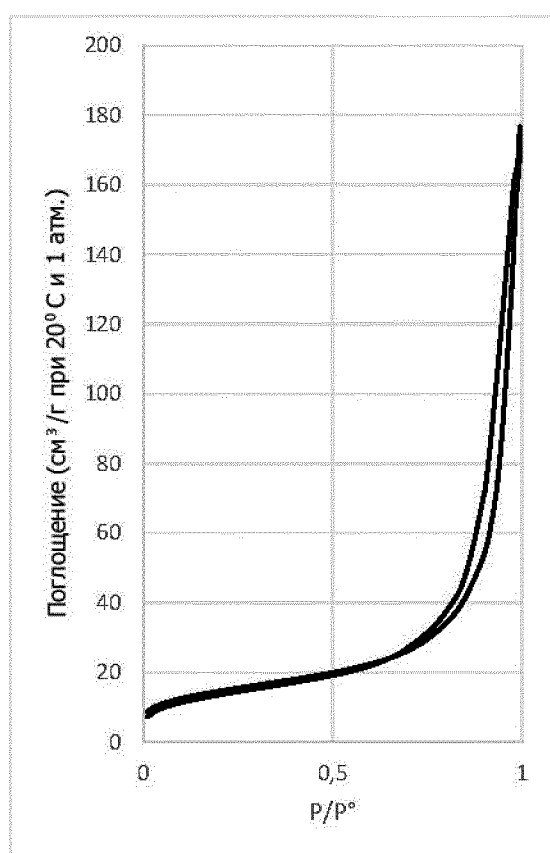
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9