

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **036606**(13) **B1**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.11.30**

(21) Номер заявки  
**201892394**

(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 ДИОКСИДЫ КРЕМНИЯ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) **2016/5280**

(32) **2016.04.22**

(33) **BE**

(43) **2019.04.30**

(86) **PCT/EP2017/057427**

(87) **WO 2017/182245 2017.10.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**СИЛ'ИННОВ СКРЛ (BE)**

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

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

(56) BRIGANTE MAXIMILIANO ET AL.: "Biotemplated synthesis of mesoporous silica for doxycycline removal. Effect of pH, temperature, ionic strength and Ca<sup>2+</sup> concentration on the adsorption behaviour", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, vol. 225, 3 February 2016 (2016-02-03), pages 534-542, XP029457974, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2016.01.035, page 535, column droite, lines 18-36, page 536, column droite, lines 24-32, figure 3, the whole document

HONGHU DAI ET AL.: "A green process for the synthesis of controllable mesoporous silica materials", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER

SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, US, vol. 147, no. 1, 25 June 2011 (2011-06-25), pages 281-285, XP028293961, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2011.06.029 [retrieved on 2011-07-02] page 282, column gauche, lines 25-40, table 1, the whole document

WALDRON KATHRYN ET AL.: "Formation of monodisperse mesoporous silica microparticles via spray-drying", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, vol. 418, 19 December 2013 (2013-12-19), pages 225-233, XP028815348, ISSN: 0021-9797, DOI: 10.1016/J.JCIS.2013.12.027, cited in the application, page 226, column droite, lines 42-61; table 1, the whole document

URSKA LAVRENCIC STANGAR ET AL.: "Alkyl-glycoside surfactants in the synthesis of mesoporous silica films", SILICON CHEMISTRY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, DO, vol. 2, no. 3-4, 15 August 2003 (2003-08-15), pages 157-165, XP019266871, ISSN: 1572-8994, page 158, column gauche, lines 20-29, the whole document

US-A1-2015374018

GEETHALAKSHMI R. ET AL.: "Characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles synthesized using saponin isolated from Trianthema decandra L", INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS, vol. 51, 17 August 2013 (2013-08-17), pages 107-115, XP055296892, NL, ISSN: 0926-6690, DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.08.055, page 108, column droite, line 19 - page 109, column gauche, line 10, the whole document

(57) В изобретении предлагается мезопористый оксид кремния, полученный смешиванием компонентов А и В, где компонент А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а компонент В является прекурсором диоксида кремния. Изобретение предлагает также способ получения указанного оксида кремния.

**B1****036606****036606 B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

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

### Уровень техники

Пористые материалы, в особенности мезопористые диоксиды 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 СТМ (кооперативный темплатный механизм (Cooperative Templating Mechanism)), 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 диоксидов 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 работах 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 template removal from hexagonal mesoporous silica materials: solubility parameter and polarity considerations") демонстрирует, что поверхностно-активное вещество можно экстрагировать из мезопористого материала сверхкритической жидкостью. Если этот метод делает возможным эффективно удалять поверхностно-активное вещество и сохранять его в целости, его реализация на промышленном уровне сложна.

Таким образом, до сих пор мезопористые диоксиды кремния должны были подвергаться процессу, обеспечивающему удаление поверхностно-активного вещества. Такой процесс довольно сложный, энергоемкий и дорогой. Поэтому существует нужда в способе синтеза мезопористых диоксидов 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 диоксида кремния и мезопористый диоксид кремния, полученный этим способом. Указанные способ и диоксид кремния соответствуют прилагаемой формуле изобретения.

### Раскрытие изобретения

В первом аспекте данного изобретения предлагается мезопористый диоксид 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  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  и  $\text{R}_4$  выбирают независимо друг от друга из групп гидроксильной, алкильной, гликольной и 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, диэтоксисилилокси)силильной, диметил(винил)силильной, триметилсилилокси, (3-метилпентокси)силильной, 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, 2-(метилпропан-2-ил)окси, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной, трихлор-2-этилбутоксисилильной, циклононильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксизетокси)этильной, 2-бутоксизетилильной, 2-этоксизетилильной, 2-метоксизетилильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной, бутан-2-илокси, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной, ацетатной или тригидроксисилилокси. 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  $\text{M}$  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 диоксида 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  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  и  $\text{R}_4$  выбирают независимо друг от друга из групп 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, диэтоксисилилокси)силильной, диметил(винил)силильной групп, триметилсилилоксигруппы, (3-метилпентокси)силильной групп, 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, 2-(метилпропан-2-ил)окси, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной, трихлор-2-этилбутоксисилильной, циклононильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксизетокси)этильной, 2-бутоксизетилильной, 2-этоксизетилильной, 2-метоксизетилильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной, бутан-2-илокси, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной, ацетатной группы, тригидроксисилилокси. 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  $\text{M}$  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 диоксид кремния по данному изобретению можно использовать в следующих областях: питание человека или животных, фармацевтическая промышленность, производство косметики.

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

Благодаря тому, что диоксид кремния по данному изобретению можно использовать без полного удаления из него поверхностно-активного вещества, становится возможным (i) сохранить свойства данного диоксида кремния и избежать каких бы то ни было изменений в диоксиде 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 диоксида 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 диоксида кремния не изменяются (п.(i) из указанных выше), обеспечиваются эффективность и оптимизация применений, в которых используется диоксид кремния по данному изобретению.

И в тех случаях, когда необходимо удаление поверхностно-активного вещества, способ и диоксид кремния по данному изобретению обладают преимуществом по сравнению с известными в данной области техники диоксидами кремния и способами их получения. А именно, способ получения диоксида кремния по данному изобретению допускает удаление поверхностно-активного вещества путем всего лишь промывания водой или водно-спиртовым раствором. Факт использования пригодных для пищевых продуктов поверхностно-активных веществ допускает 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.

Фиг. 1 - фотография частиц диоксида кремния, полученная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фиг. 2 - график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 К для частиц, полученных по примеру 1.

Фиг. 3 - фотография частиц диоксида кремния, полученных по примеру 2, выполненная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фиг. 4 - график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 К для частиц, полученных по примеру 2.

Фиг. 5 - фотография частиц диоксида кремния, полученных по примеру 3, выполненная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фиг. 6 - фотография частиц диоксида кремния, полученных по примеру 3, демонстрирующая пористость полученных частиц. Снимок выполнен с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фиг. 7 - график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 К для частиц, полученных по примеру 3.

Фиг. 8 - фотография частиц диоксида кремния, полученных по примеру 5, выполненная с помощью электронного микроскопа Philips XL 30 ESEM.

Фиг. 9 - график, представляющий изотермы адсорбции жидкого азота при температуре 77 К для частиц, полученных по примеру 4.

### Осуществление изобретения

Данное изобретение относится к способу получения мезопористого диоксида кремния. Этот способ отличается использованием по меньшей мере одного природного и пригодного для пищевых продуктов соединения, в частности 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 диоксиду кремния, полученному указанным способом.

Как используется в документах 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, an/the) 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 более чем к одному compartments (ячейкам).

Слово "приблизительно" (около) 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 +/-20% или меньше, предпочтительно на +/-10% или меньше, более предпочтительно +1-5% или меньше, еще более предпочтительно +/- 1% или меньше и еще более предпочтительно +/- 0,1% или меньше, когда речь идет об определенных величинах, коль скоро такие отклонения могут иметь место в описываемом изобретении. Однако следует учесть, что сами значения величин, сопровождающиеся словом "около", тоже включаются в раскрытие данного изобретения.

Выражения "содержат", "содержащий", "содержит", "состоящий из", когда используются в настоящем документе, употребляются как синонимы выражений "включает", "включающий" являются охватывающими и не ограничивающими терминами, определяя наличие/присутствие того, что далее следует, например того или иного компонента, не исключая присутствие дополнительных, не процитированных конкретно компонентов, признаков, элементов, членов, этапов, известных в данной области техники или раскрытых в ней.

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 диоксид 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 диоксид кремния, получаемый из компонентов А и В, где А является поверхностно-активным веществом из группы сапонинов, а В - это прекурсор диоксида кремния. Диоксид 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 групп гидроксильной, алкильной, гликольной и 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, триметилсилилокси(диэтоксисилильной), этокси-бис-(триметилсилилокси)силильной, метил-бис-(триметилсилилокси)силильной, бутокси-бис-(триметилсилилокси)силильной, диэтоксисилильной, диметил(винил)силильной, триметилсилилокси, (3-метилпентокси)силильной, 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, 2-(метилпропан-2-ил)оксигруппы, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной группы, трихлор-2-этилбутоксигруппы, циклононильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтоксисилильной), 2-бутоксисилильной, 2-этоксисилильной, 2-метоксиэтильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной, бутан-2-илокси, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной, ацетатной или тригидроксисилилокси. Конфигурация R1=R2=R3=R4 входит в объем данного изобретения.

Алкильные группы выбирают предпочтительно из метильной и этильной групп. Предпочтительно, чтобы все связи О-Р являлись гидролизуемыми. Предпочтительными прекурсорами диоксида кремния, описываемыми формулой  $\text{Si}(\text{OR})_4$  являются тетраэтилортосиликат и/или тетраметилортосиликат. По одному из воплощений данного изобретения прекурсор диоксида кремния представлен формулой  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{M}_y\text{O}$ , где М является одним или более атомов металлов, одним или более атомов переходных металлов, одним или более атомов неметаллов, метиламмонием, актинидом, у=1, или 2, или 3, или 4 и х представляет молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{M}_y\text{O}$ . Атомом металла может быть атом щелочного металла (у=2) или щелочноземельного металла (у=1). Прекурсор диоксида кремния, описываемый формулой  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{M}_y\text{O}$ , 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 пищевой промышленности и в косметических средствах - древовидные вечнозеленые растения квилайя 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).

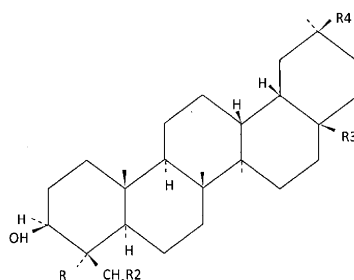
Авторы данного изобретения обнаружили, что в присутствии природных поверхностно-активных веществ из группы сапонинов достигается механизм кооперативной самосборки. По-видимому, как в случае "обычных" используемых в промышленности поверхностно-активных веществ, молекулы сапонинов агрегируют, образуя с прекурсором диоксида 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), гопаинолы (гопаны), ланостеролы (ланостаны), тирукалладиенолы (тирукаланы), 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 основной цепи 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 пред-

ставляет 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 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 S11, 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 сапонинах имеется структура стероидного агликаона спиростанолового или фураностанолового типа или структура стероидного гликоалкалоида спироланового или соланиданового типа.

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

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения предлагаемый диоксид кремния содержит мезопоры с минимальным средним диаметром 1 нм. Размер пор рассчитывали по изотермам адсорбции азота при температуре жидкого азота (77 К) согласно методу Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett, Joyner, Halenda; сокращенно ВЖН). Диаметр мезопор диоксида 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 выше величинами.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения площадь поверхности конкретного диоксида 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, 40, 50 или 60 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность составляет самое большее 800, 900, 1000 или 1500 м<sup>2</sup>/г или любое значение, промежуточное между указанными выше величинами.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения объем пор в предлагаемом диоксиде 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, 0,2, 0,4, 0,5 см<sup>3</sup>/г и самое большее 0,6, 0,8, 1, 1,2, 1,5 см<sup>3</sup>/г или любое значение, промежуточное между указанными выше величинами.

Во втором аспекте данного изобретения предлагается способ получения мезопористого диоксида 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 Si(OR)<sub>4</sub>, где R - это алкильная группа, или формулой xSiO<sub>2</sub>/M<sub>y</sub>O, где М - это атом металла, у=1 или 2 и х - молярное соотношение SiO<sub>2</sub>/M<sub>y</sub>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 мицеллообразования. Предпочтительно, когда поверхностно-активное вещество добавляют в растворитель в количестве, достаточном для получения такой концентрации мицелл, которая является 10-900-, 20-800-, 30-700-, 40-600-, 50-500-, 60-400-, 70-300-, 80-200-, 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 до 35°C, предпочтительно от 20 до 25°C. В растворе поверхностно-активного вещества pH составляет самое большее 7. Этот раствор может иметь кислый pH, что достигается добавлением соответствующих растворов и/или соединений, например HCl. В этом растворе pH может быть 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или иметь любое значение, промежуточное между указанными выше величинами. Предпочтительно pH раствора составляет 1.

В одном из предпочтительных воплощений данного изобретения полученную смесь оставляют в покое (выдерживают) в течение по меньшей мере 5 ч, самое большее в течение 24 ч 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 мин 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 диоксида 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;

обработка раствора сапонинов путем выдерживания раствора при температуре от 15 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 ч, предпочтительно от 10 до 20 ч, при температуре от 20 до 70°C;

фильтрацию выдержанного продукта с помощью бюхнеровской воронки;

последовательные промывания 40%-ным (об./об.) раствором этанола при атмосферном давлении и контролируемой температуре и

высушивание продукта при пониженном давлении.

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

введение сапонинов в подкисленную или не подкисленную воду в объеме, необходимом и достаточном для достижения концентрации мицелл, которая превышает критическую концентрацию мицеллообразования (СМС) в 0,1-1000 раз, предпочтительно в 1-1000 раз;

обработка раствора сапонинов путем выдерживания раствора при температуре раствора от 15 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 мин до 72 ч при температуре от 20 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 до 1,2 мм, так что образуются капли размером 20 мкм. Входная температура составляет от 120 до 250°C, предпочтительно от 140 до 180°C. Скорость потока воздуха менее 1 м<sup>3</sup>/мин, а также подходящая температура в вершине входной трубки позволяют достичь 1) испарение водного растворителя, 2) самосборку мицелл поверхностно-активного вещества и 3) конденсацию 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 диоксида кремния и структурирующего агента.

Способ получения мезопористого диоксида 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 смесью вода/этанол 40%-ный (об./об.), причем этап обжига не нужен. Экстрагированный сапонин можно использовать для получения других мезопористых диоксидов кремния и/или в других применениях, известных специалистам в данной области техники.

### Примеры

#### Пример 1.

К 115 мл воды прибавляют 12н. соляную кислоту, так что pH становится в диапазоне от 1 до 2. К этому объему подкисленной воды прибавляют сапонин (ABCR) в количестве, позволяющем достичь 10-кратное превышение критической концентрации мицеллообразования, и растворяют при перемешивании 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 созревать, не перемешивая, в течение 16 ч 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 диоксид кремния - характеризуется удельной площадью поверхности (определяемой методом Брюнера-Эммета-Теллера, BET) 850 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,7 см<sup>3</sup>/г и диаметром пор 35 Å. По форме полученные частицы диоксида кремния сферические или кубические (см. фиг. 1; фото получено с помощью электронного микроскопа PHILIPS XL 30 ESEM).

#### Сравнительный пример 2.

Мезопористый диоксид кремния, полученный по примеру 1, в количестве 1,5 г подвергали кальцинации при 500°C в течение 4 ч. Получаемый в результате порошок мезопористого диоксида кремния был белого цвета и характеризовался удельной площадью поверхности 750 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,6 см<sup>3</sup>/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 ч при комнатной температуре.

Полученный таким образом материал загружали в распылительную сушилку (ProCept 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 диоксида 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 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,38 см<sup>3</sup>/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 ч при комнатной температуре. Полученный таким образом материал загружали в распылительную сушилку (ProCept 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 диоксида 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 м<sup>2</sup>/г, объемом пор 0,23 см<sup>3</sup>/г и диаметром пор 19 нм.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Мезопористый диоксид кремния, полученный из компонентов А и В, где компонент А является структурирующим агентом, представляющим собой поверхностно-активное вещество из группы сапонинов, а компонент В является прекурсором диоксида кремния, причем указанный мезопористый диоксид кремния содержит от 1 до 30 мас.% поверхностно-активного вещества.

2. Мезопористый диоксид кремния по п.1, в котором предшественник диоксида кремния представлен формулой Si(OR<sub>1</sub>)(OR<sub>2</sub>)(OR<sub>3</sub>)(OR<sub>4</sub>), где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> и R<sub>4</sub> 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, триметилсилилокси, (3-метилпентокси)силильной, 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, 2-(метилпропан-2-ил)окси, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной, трихлор-2-этилбутокси, циклононильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтоксисилильной), 2-бутоксиэтильной, 2-этоксисилильной, 2-метоксиэтильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной, бутан-2-илокси, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной, ацетатной или тригидроксисилилокси группы, или

формулой xSiO<sub>2</sub>/M<sub>y</sub>O, где М представляет один или более атомов металлов, один или более атомов переходных металлов, один или более атомов неметаллов, метиламмоний, актинид, у=1, или 2, или 3, или 4 и х представляет молярное отношение SiO<sub>2</sub>/M<sub>y</sub>O.

3. Мезопористый диоксид кремния по п.1 или 2, в котором все связи O-R<sub>n</sub>, где n составляет 1, 2, 3 или 4, являются гидролизруемыми.

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

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

6. Мезопористый диоксид кремния по одному из пп.1-5, в котором удельная площадь поверхности, определенная по методу Брюнера-Эммета-Теллера (BET), составляет по меньшей мере 20 м<sup>2</sup>/г.

7. Мезопористый диоксид кремния по одному из пп.1-6, в котором объем пор составляет по меньшей мере 0,1 см<sup>3</sup>/г.

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

9. Способ получения мезопористого диоксида кремния по любому из пп.1-8, в котором компоненты А и В смешивают в растворителе, содержащем воду, причем А является структурирующим агентом, который представляет собой поверхностно-активное вещество из группы сапонинов, а В является прекурсором диоксида кремния, причем указанный мезопористый диоксид кремния содержит от 1 до 30 мас.% поверхностно-активного вещества.

10. Способ по п.9, в котором прекурсор диоксида кремния представлен формулой Si(OR<sub>1</sub>)(OR<sub>2</sub>)(OR<sub>3</sub>)(OR<sub>4</sub>), где R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> и R<sub>4</sub> 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-(триметилсили-

локси)силильной, диэтокси(триэтоксисилилокси)силильной, диметил(винил)силильной, триметилсилилокси, (3-метилпентокси)силильной, 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, дибутокси(триметилсилилокси)силильной, триметилтриметоксисилильной, дибутокси(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, 2-(метилпропан-2-ил)окси, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-додекафторгептильной, трихлор-2-этилбутокси, циклононильной, 1-метоксипропан-2-ильной, 2-(2-метоксиэтокси)этильной, 2-бутоксизтильной, 2-этоксизтильной, 2-метоксизтильной, ацетильной, ацетилокси(дипропокси)силильной, 5-метил-2-пропан-2-илциклогексильной, бутан-2-илокси, метилфенильной, циклогексильной, 2-аминоэтильной, фенильной, проп-2-енильной, 2-фторэтильной, ацетатной или тригидроксисилилоксигруппы, 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 пп.9 и 10, 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 пп.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 пп.9-12, в котором прекурсор диоксида кремния добавляют в растворитель по каплям.

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

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

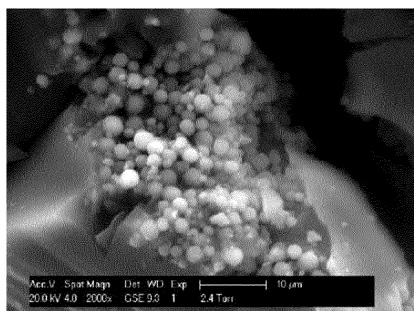
16. Способ по одному из пп.9-15, в котором смесь выдерживают при температуре минимум 20°C в течение по меньшей мере 5 ч, после чего следует этап фильтрации и в результате получают твердый продукт "а".

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

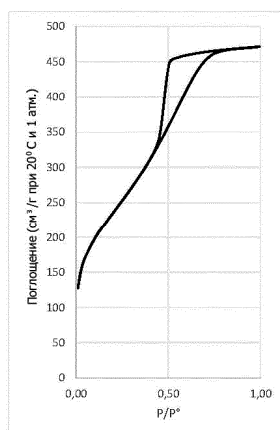
18. Способ по одному из пп.9-17, в котором продукт "а" и/или продукт "b" по меньшей мере один раз промывают раствором этилового спирта при атмосферном давлении.

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

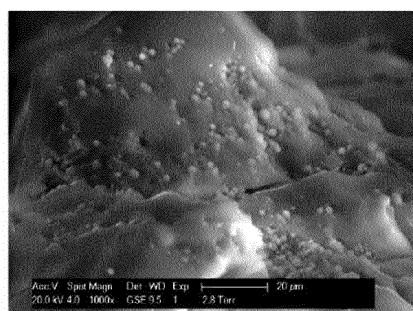
20. Применение мезопористого диоксида кремния по любому из пп.1-8 в области продуктов питания для человека или кормов для животного.



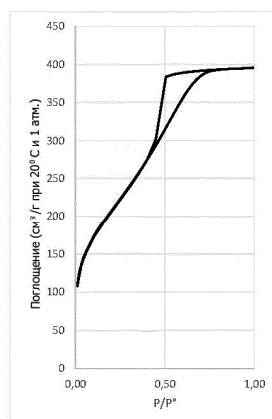
Фиг. 1



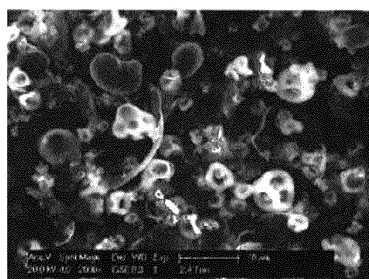
Фиг. 2



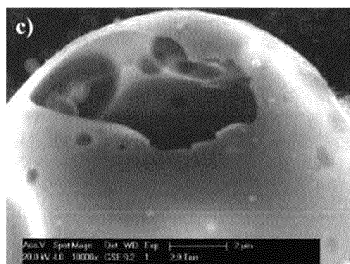
Фиг. 3



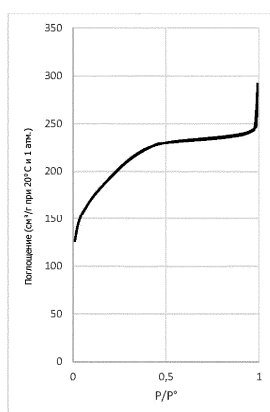
Фиг. 4



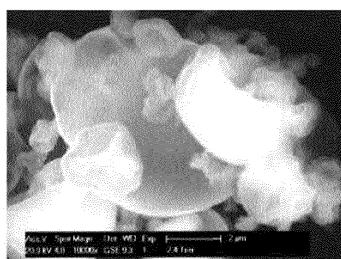
Фиг. 5



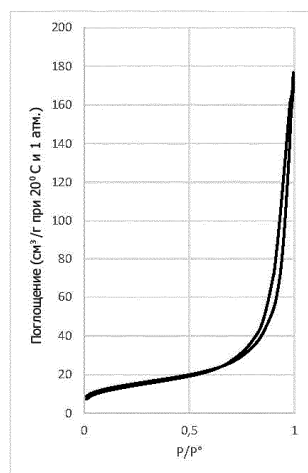
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9

