

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 896**

51 Int. Cl.:
C01B 33/193 (2006.01)
A61K 9/14 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 2/30 (2006.01)
A23K 1/175 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01123611 .4**
96 Fecha de presentación: **02.10.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1241135**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.09.2002**

54 Título: **Ácidos silícicos de precipitación con elevada estructura**

30 Prioridad:
25.11.2000 DE 10058616

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
KUHLMANN, ROBERT y
MEIER, KARL

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 389 896 T3

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

DESCRIPCIÓN

Ácidos silícicos de precipitación con elevada estructura.

5 La invención se refiere un ácido silícico de precipitación con elevada estructura, a un procedimiento para su preparación y al uso de estos ácidos silícicos.

Por estructura de un ácido silícico se ha de entender la magnitud de la disposición conjunta de sus partículas primarias con respecto a partículas secundarias o bien a agregados terciarios. Como medida de la estructura se
10 recurre al método del índice de absorción de ftalato de dibutilo (DBP) de Brabender.

Ácidos silícicos de precipitación secados por pulverización son conocidos y se encuentran en el comercio, p. ej., bajo el nombre Sipernat®. Los ácidos silícicos se preparan de manera habitual mediante precipitación de vidrio soluble con ácido sulfúrico, pudiendo pasar a emplearse toda la gama de las posibles variantes de precipitación tal como se describe, p. ej., en los documentos EP 0 078 909, US 409 47 71 o US 601 32 34.
15

A continuación de la precipitación, el sólido se separa por filtración, y la torta de filtración se re-dispersa – eventualmente bajo adición de ácido – y, a continuación, se seca por atomización. El secado por atomización hace posible la producción de partículas sólidas, casi esféricas, con una estrecha distribución de los tamaños.
20

A partir del documento EP 0 078 909 se conocen ácidos silícicos con absorciones DBP de hasta 380 g/100 g. Según el Ejemplo 1 de esta solicitud de patente, se obtiene un ácido silícico con una absorción de DBP de 380 g/100 g, secando por atomización una suspensión de ácido silícico al 11% en peso con contenido en sólidos. Según el Ejemplo 5 de esta solicitud, durante la atomización de una suspensión de ácido silícico con un contenido de 16% en peso se obtiene una absorción de DBP de 346 g/100 g.
25

Un procedimiento similar se da a conocer en el documento US 601 32 34. En este caso, se seca por atomización una suspensión de ácido silícico con un pH > 4 y una proporción de sólidos superior a 18% en peso para formar partículas con un diámetro medio de partículas superior a 150 µm, y una superficie según BET de 100 a 350 m²/g.
30

Los ácidos silícicos de precipitación secados por atomización, conocidos, son susceptibles de mejora en relación con la absorción de DBP.

Los autores de esta invención han encontrado ahora, sorprendentemente, que se pueden obtener ácidos silícicos secados por atomización y de alta estructura con absorciones de DBP superiores a 380 g/100 g mediante un método de precipitación determinado.
35

Objeto de la invención son ácidos silícicos de precipitación que se caracterizan por los siguientes datos de sustancia físico-químicos:

40	Valor del pH (al 5% en agua) (norma ISO 787-9)		3 - 8
	Superficie según BET (norma DIN 66131)	m ² /g	400 - 600
	Absorción de DBP (norma DIN 53601, referida a la sustancia secada)	g/100 g	380 - 420
45	Densidad en estado apisonado (norma ISO 787-11)	g/l	100 - 200
	Residuo de tamiz ALPINE > 63 µ (norma ISO 8130-1)	%	0,1 - 18

Ácidos silícicos de precipitación con estos datos de sustancias se designan en lo que sigue como variante I.

50 En formas de realización particulares de la presente invención, los ácidos silícicos de precipitación presentan los siguientes datos de sustancia físico-químicos:

Variante		II	III	IV
55	Valor del pH (al 5% en agua) (norma ISO 787-9)	3 - 8	3 - 8	3 - 8
	Superficie según BET (norma DIN 66131)	m ² /g 400 - 600	400 - 600	400 - 600
	Absorción de DBP (norma DIN 53601, referida a la sustancia secada)	g/100 g 380 - 420	380 - 420	380 - 420
	Densidad en estado apisonado (norma ISO 787-11)	g/l 140 - 200	120 - 180	100 - 130
60	Residuo de tamiz ALPINE > 63 µ (norma ISO 8130-1)	% 10 - 18	1 - 10	0,1 - 1

Otros objetos de la presente invención son procedimientos para la preparación de ácidos silícicos de precipitación

ES 2 389 896 T3

con los siguientes datos de sustancia físico-químicos:

Variante		I	II	III	IV
Valor del pH (al 5% en agua) (norma ISO 787-9)		3 - 8	3 - 8	3 - 8	3 - 8
5 Superficie según BET (norma DIN 66131)	m ² /g	400 - 600	400 - 600	400 - 600	400 - 600
Absorción de DBP (norma DIN 53601, referida a la sustancia seca)	g/100 g	380 - 420	380 - 420	380 - 420	380 - 420
Densidad en estado apisonado (norma ISO 787-11)	g/l	100 - 200	140 - 200	120 - 180	100 - 130
10 Residuo de tamiz ALPINE > 63 μ (norma ISO 8130-1)	%	0,1 - 18	10 - 18	1 - 10	0,1 - 1

los cuales se caracterizan porque, bajo agitación y cizalla, en un colector de carga previa calentado hasta 35-45°C, a base de agua,

- 15 a) en el espacio de al menos 100 minutos se añade al mismo tiempo agua y ácido sulfúrico manteniendo un pH de 6-7, interrumpiéndose la adición durante 60-120 minutos y, después de finalizada la adición, se ajusta una concentración en sólidos de 36 - 42 g/l
- b) el sólido se separa por filtración y la torta de filtración se separa por lavado y
- 20 c) el sólido se somete a un secado durante breve tiempo, licuándose la torta de filtración hasta un contenido en sólidos menor que 18% en peso y secándose por atomización esta suspensión, o porque la torta de filtración se seca por medio de un secador rotatorio instantáneo.

25 Una variante particular del procedimiento se caracteriza porque, con agitación, en un colector de carga previa calentado hasta 35 - 45, preferiblemente 36 - 40°C a base de agua y manteniendo un pH de 6 - 7 mediante la aportación simultánea de vidrio soluble y ácido sulfúrico, bajo cizalla durante todo el tiempo de precipitación por medio de un agitador de discos instalado adicionalmente al agitador, mediante interrupción durante 90 minutos de la precipitación desde el minuto 13° hasta el minuto 103°, después de un tiempo total de precipitación de 137 minutos, se ajusta una concentración final de ácido silícico en la suspensión de precipitación entre 38 - 42 g/l, la suspensión de precipitación se filtra, se separa por lavado, la torta de filtración se seca o se licua bajo la adición de agua y/o ácido

30 para formar una suspensión con 8 - 16% de sólidos, y se seca por atomización.

El valor del pH del producto final es de decisiva importancia para muchas aplicaciones del ácido silícico. Así, para el uso como material de soporte para vitaminas, se requiere un pH desde neutro hasta débilmente ácido del producto final. La variación del valor del pH puede tener lugar mediante tratamiento posterior del ácido silícico secado por atomización con bases tales como gas amoníaco o correspondiente ajuste del valor del pH de la torta de filtración re-suspendida.

35

La determinación del valor del pH del ácido silícico se lleva a cabo en una suspensión al 5% en peso de ácido silícico secado por atomización conforme a la norma ISO 787-9.

40

El procedimiento de la invención puede realizarse de manera que no se modifique el valor del pH de la suspensión de precipitación después de la precipitación, o bien se reduzca a un pH de 2 - 5, preferiblemente de aprox. 3 mediante adición de ácido (p. ej. ácido sulfúrico).

45

La separación del sólido a partir de la suspensión tiene lugar mediante operaciones de filtración conocidas tales como, p. ej., un filtro prensa (filtro prensa de membrana). La torta de filtración, así obtenida, puede secarse, p. ej. por medio de un secador rotatorio instantáneo. También es posible licuar la torta de filtración bajo la adición de agua y/o ácido. En el caso de emplear ácidos (p. ej. ácido sulfúrico diluido) se ajusta un pH de la suspensión de < 5, preferiblemente 2 - 4.

50

En una forma de realización particular del procedimiento el producto secado durante un tiempo breve se continúa tratando con gas amoníaco o bien el secado tiene lugar bajo la presencia de gas amoníaco.

55

La adición de gas amoníaco aumenta el valor del pH del ácido silícico y hace posible absorciones de DBP más elevadas.

60

Con ayuda de un secador por atomización o de un secador de toberas (torre de toberas) puede ajustarse una determinada granulometría. Esto puede ajustarse mediante la elección del tipo de secador (tobera de una sustancia, tobera de 2 sustancias, tobera de gas/líquido, disco atomizador) y de la presión de atomización aplicada. Típicamente, se utiliza un secador con un disco atomizador.

Ácidos silícicos de acuerdo con la invención pueden utilizarse como soportes para la transformación de líquidos a

una forma de polvo, p. ej. en la industria de fitoprotección, para combatir parásitos o de los piensos (p. ej. vitaminas A y E, cloruro de colina), en calidad de agentes libremente fluyentes o anti-apelmazamiento, p. ej. para la sal de cocina o platos preparados, así como en elastómeros tales como neumáticos.

5 Los ácidos silícicos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la producción de soportes de catalizador.

Los siguientes Ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención, sin limitar el alcance de protección.

Ejemplo Comparativo 1

10 La precipitación se llevó a cabo conforme al documento EP 0 078 909, Ejemplo 1. Para ello, en un recipiente de precipitación que está equipado con un agitador MIG de EKATO y una turbina de cizalla de EKATO adicional, se disponen 60 m³ de agua con una temperatura de 40°C. En este colector de carga previa fluyen al mismo tiempo, con una velocidad de 10,0 m³/h, vidrio soluble usual en el comercio (26,8% de SiO₂; 8,0% de Na₂O; densidad 1,346) y
15 ácido sulfúrico (al 96%) con una velocidad de 0,9 m³/h. Después del 13º minuto de precipitación se interrumpe la adición de vidrio soluble y ácido durante 90 minutos. Durante este tiempo, los dos órganos agitadores continúan funcionando. A partir del 103º minuto se reanuda la adición de vidrio soluble y ácido sulfúrico manteniendo la velocidad de adición arriba mencionada hasta el 146º minuto. El contenido en sólidos de la suspensión de precipitación asciende a 47 g/l.

20 La suspensión se filtra en filtros prensa, se lava y la masa de prensado obtenida se licua bajo la acción de fuerzas de cizalla. El contenido en sólidos asciende a 11,0%, el valor del pH a 5. A continuación de ello, se seca por atomización la suspensión de ácido silícico. En el producto, así preparado, se determinó una absorción de DBP de 355 g/100 g.

25 Los datos característicos del producto no molido se encuentran en la Tabla.

Ejemplo Comparativo 2

30 La preparación del ácido silícico de precipitación se llevó a cabo conforme al documento EP 0 078 909, Ejemplo 5, y se diferencia con respecto al Ejemplo Comparativo 1 únicamente en la preparación de la suspensión de ácido silícico para el secado por atomización. La masa de prensado se lleva, bajo cizalla y mediante la adición de agua y ácido sulfúrico, a un contenido en sólidos de 16% en peso y un valor del pH de 4,5. La absorción de DBP asciende a 349 g/100 g.

35 Los datos característicos del producto no molido se encuentran en la Tabla.

Ejemplo 1

40 En un recipiente de precipitación equipado con un mecanismo agitador MIG de EKATO y, adicionalmente, un agitador de discos de EKATO (350 mm de diámetro) se disponen 60 m³ de agua a 38°C. A este colector de carga previa fluyen, manteniendo un pH de 6,5, al mismo tiempo, 10,0 m³/h, vidrio soluble usual en el comercio (27,1% de SiO₂; 8,07% de Na₂O; densidad 1,355) y de 0,9 m³/h de ácido sulfúrico (al 96%). El ácido se aporta en este caso a través del agitador de discos que es puesto en funcionamiento junto con el comienzo de la precipitación. Después un tiempo de precipitación de 13 minutos, se interrumpe la adición de vidrio soluble y ácido durante 90 minutos. Durante este tiempo, el agitador y el agitador de discos de EKATO siguen en funcionamiento. Después, se reanuda la
45 adición de vidrio soluble y ácido sulfúrico manteniendo las velocidades de adición arriba mencionadas y el valor del pH durante otros 34 minutos. A continuación de ello, la suspensión se acidifica hasta pH 3 bajo aportación adicional de ácido sulfúrico. El contenido en sólidos de la suspensión de precipitación asciende a 40 g/l. Después, la suspensión se filtra por medio de filtros prensa y se lava. Para el tratamiento ulterior, la masa de de prensado obtenida se licua bajo cizalla y adición de agua y pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. El valor del pH asciende a
50 pH 5,0, el contenido en sólidos asciende a 12,0%. A continuación de ello, se seca por atomización la suspensión de ácido silícico. Para la neutralización del ácido sulfúrico libre, el material se neutraliza con gas amoníaco detrás del secador por atomización.

Los datos característicos del producto no molido se encuentran en la Tabla.

55 **Ejemplo 2**

La preparación del ácido silícico de precipitación tiene lugar conforme al Ejemplo 1. Apartándose de éste, la masa de prensado obtenida después del tratamiento en filtros prensa de membrana se licua bajo cizalla y adición de agua y pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. El valor del pH asciende a 5,0 y el contenido en sólidos a 11,0%. A
60 continuación de ello, la suspensión de ácido silícico se seca por atomización.

Ejemplo 3

La preparación del ácido silícico de precipitación tiene lugar conforme al Ejemplo 1. Apartándose de éste, la masa de prensado preparada mediante lavado en el filtro prensa se licua sólo bajo la adición de agua. El contenido en sólidos asciende a 8%.

5 Los datos característicos del producto no molido se encuentran en la Tabla.

Ejemplo 4

La preparación del ácido silícico de precipitación tiene lugar conforme al Ejemplo 1. Apartándose de éste, la masa de prensado con 18,0% de sólidos, obtenida después del tratamiento en filtros prensa de membrana, se seca para el tratamiento ulterior en el secador rotatorio instantáneo (O. T. KRAGH, Keramische Zeitschrift, tomo 30, cuaderno 7, págs. 369 – 370, 1978; T. HOEPFFNER, Informations Chemie, tomo 342, págs. 141 – 145, 1992).

Los datos característicos del producto no molido se encuentran en la Tabla.

15 **Ejemplo 5**

La preparación del ácido silícico de precipitación tiene lugar conforme al Ejemplo 1. Apartándose de éste, la suspensión de precipitación no se acidifica después de finalizada la precipitación. Después, la suspensión la suspensión se filtra en filtros prensa de membrana y se lava con ácido sulfúrico fuertemente diluido de pH 1,6 – 1,8. Para el tratamiento ulterior, la torta de filtración con 18,0% de sólidos se seca en el secador rotatorio instantáneo. El ácido sulfúrico libre, contenido en el sólido mediante el proceso de lavado, se neutraliza mediante la adición de gas amoníaco o bien el valor del pH en el polvo se continúa elevando, además de ello, todavía hasta 7,7.

Los datos característicos del producto no molido se encuentran en la Tabla.

25 **Ejemplo 6**

La preparación del ácido silícico de precipitación y el tratamiento de la suspensión, incluido el lavado en condiciones ácidas, tiene lugar conforme al Ejemplo 4. Para el tratamiento ulterior, la torta de filtración se licua bajo cizalla y adición de agua. El valor del pH asciende a 3,2, el contenido en sólidos a 11%. Para la neutralización del ácido sulfúrico libre, el material se neutraliza con gas amoníaco detrás del secador por atomización.

30 Los datos característicos del producto no molido se encuentran en la Tabla.

Tabla

	Ejemplos Comparativos						Ejemplos								
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Valor del pH	6,4	6,2	7,6	6,7	6,7	6,4	3,1	4,7	6,3	7,0	7,7	6,3	7,0	7,7	
Absorción de DBP	355	349	389	382	400	387	383	391	398	406	412	398	406	412	
Densidad en estado apisonado	180	182	154	154	135	120	119	115	111	108	111	111	108	111	
SR ALPINE > 63 µm	10	23	15	1,4	1,8	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	
Superficie según BET	429	515	454	458	485	484	501				476			495	
Suspensión		~ 6			~ 3				~ 7						
Proceso de lavado		normal			normal				ácido						
Suspensión de la masa de prensado	5	4,5	5	5	5	no procede	no procede		(masa con un pH ~ 3)					3,2	
Contenido en sólidos	11	16	12	11	8	18	18		18					11	
Adición de NH ₃	-	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	
Secador	SR	SR	SR	SR	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SA	SR

* SR = secador rotatorio instantáneo

SA = secador por atomización

REIVINDICACIONES

1.- Ácido silícico de precipitación, caracterizado por los siguientes datos físico-químicos:

5	Valor del pH (al 5% en agua) (norma ISO 787-9)		3 a 8
	Superficie según BET (norma DIN 66133)	m ² /g	400 a 600
	Absorción de DBP (norma DIN 53601, referida a la sustancia secada)	g/100 g	380 a 420
	Densidad en estado apisonado (norma ISO 787-11)	g/l	100 a 200
10	Residuo de tamiz ALPINE > 63 µm (norma ISO 8130-1)	%	0,1 a 18.

2.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado por los siguientes datos físico-químicos:

15	Valor del pH (al 5% en agua) (norma ISO 787-9)		3 a 8
	Superficie según BET (norma DIN 66133)	m ² /g	400 a 600
	Absorción de DBP (norma DIN 53601, referida a la sustancia secada)	g/100 g	380 a 420
	Densidad en estado apisonado (norma ISO 787-11)	g/l	140 a 200
20	Residuo de tamiz ALPINE > 63 µm (norma ISO 8130-1)	%	10 a 18.

3.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado por los siguientes datos físico-químicos:

25	Valor del pH (al 5% en agua) (norma ISO 787-9)		3 a 8
	Superficie según BET (norma DIN 66133)	m ² /g	400 a 600
	Absorción de DBP (norma DIN 53601, referida a la sustancia secada)	g/100 g	380 a 420
	Densidad en estado apisonado (norma ISO 787-11)	g/l	140 a 180
30	Residuo de tamiz ALPINE > 63 µm (norma ISO 8130-1)	%	1 a 10.

4.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado por los siguientes datos físico-químicos:

35	Valor del pH (al 5% en agua) (norma ISO 787-9)		3 a 8
	Superficie según BET (norma DIN 66133)	m ² /g	400 a 600
	Absorción de DBP (norma DIN 53601, referida a la sustancia secada)	g/100 g	380 a 420
	Densidad en estado apisonado (norma ISO 787-11)	g/l	100 a 130
40	Residuo de tamiz ALPINE > 63 µm (norma ISO 8130-1)	%	0,1 a 1.

5.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico de precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, bajo agitación y cizalla, en un colector de carga previa calentado hasta 35 - 45°C, a base de agua,

- a) en el espacio de al menos 100 minutos se añade al mismo tiempo agua y ácido sulfúrico, manteniendo un pH de 6 - 7, interrumpiéndose la adición durante 60 - 120 minutos y, después de finalizada la adición, se ajusta una concentración en sólidos de 36 - 42 g/l
- 45 b) el sólido se separa por filtración y la torta de filtración se separa por lavado y
- c) el sólido se somete a un secado durante breve tiempo, licuándose la torta de filtración hasta un contenido en sólidos menor que 18% en peso y secándose por atomización esta suspensión, o la torta de filtración se seca por medio de un secador rotatorio instantáneo.

50 6.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico de precipitación según la reivindicación 5, caracterizado porque el ácido silícico obtenido después de secado durante breve tiempo se ajusta con gas amoníaco a un pH de 7 a 8.

55 7.- Procedimiento para la preparación de un ácido silícico de precipitación según una de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque la torta de filtración se separa por lavado con ácido sulfúrico diluido.

8.- Uso del ácido silícico de precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 4, como soporte para piensos, vitaminas o catalizadores.

60 9.- Uso del ácido silícico de precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 4, en forma de un agente libremente fluente o anti-apelmazamiento.

10.- Uso del ácido silícico de precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 4, en calidad de coadyuvante para la transformación de líquidos a una forma de polvo.

5 11.- Uso del ácido silícico de precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 4, en mezclas de elastómeros.

12.- Uso del ácido silícico de precipitación según una de las reivindicaciones 1 a 4, para la preparación de soportes de catalizador.