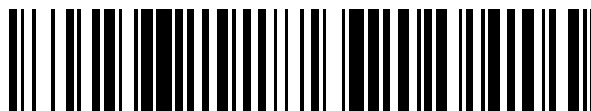


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 712**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/18** (2006.01)

**C01B 33/193** (2006.01)

**B01J 20/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2009 E 09780931 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2303777**

54 Título: **Nuevos ácidos silícicos de precipitación para aplicaciones de soportes**

30 Prioridad:

**01.08.2008 DE 102008035867**

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

**27.06.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strase 1- 11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HEINDL, FRANK;  
DREXEL, CLAUS-PETER y  
HASELHUHN, FRANK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 409 712 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

Nuevos ácidos silícicos de precipitación para aplicaciones de soportes

5 La presente invención se refiere a nuevos ácidos silícicos de precipitación para su empleo como material de soporte, a su preparación y a su uso.

10 En muchos sectores de aplicación tales como, p. ej., en el sector de los productos para la fitoprotección, en el caso de principios activos farmacéuticos, en la preparación de alimentos para animales y aditivos para alimentos para animales o en la industria alimentaria se emplean materiales de soporte con el fin de transformar, p. ej., principios activos líquidos o en forma de resina en una forma capaz de fluir y estable al almacenamiento. Para la preparación de las formulaciones sólidas, sustanciales líquidas o fundibles se aplican, en parte junto con coadyuvantes (por ejemplo tensioactivos y agentes disgregantes) sobre materiales de soporte. En el caso de las sustancias sólidas, los materiales de soporte sirven en tal caso, en primer término, como material de carga, mientras en el caso de sustancias líquidas o de bajo punto de fusión, absorben el líquido. Con ello, deben obtenerse absorbentes fácilmente manipulables y exteriormente secos que se comercializan entonces directamente en forma de polvo (los denominados WP, polvos humectables) o, se continúan elaborando en forma de granulados/productos extrudidos (WG, gránulos dispersables en agua).

20 Un requisito esencial establecido al material de soporte es una capacidad de absorción lo suficientemente elevada, de modo que tenga que emplearse la menor cantidad posible de material de soporte. Por medio de procedimientos habituales, se pueden preparar absorbentes hasta el 65% (referido a una densidad del líquido de 1,00 g/ml) con una capacidad de fluencia suficiente.

25 Otro requisito establecido, junto a la carga elevada del material de soporte con sustancia activa, es que los absorbentes presenten una buena capacidad de fluencia y que durante el transporte, transvase y producción de los absorbentes desprendan la menor cantidad de polvo posible. Para mejorar la capacidad de fluencia se propuso, por lo tanto, p. ej. en el documento EP 0984772 B1 y el documento EP 0966207 B1 utilizar como material de soporte ácidos silícicos de precipitados microgranulares de forma aproximadamente esférica y con un tamaño medio de partícula superior a 150 µm. Los absorbentes obtenidos de esta manera presentan ciertamente una capacidad de fluencia mejorada. Las propiedades de elaboración no son, sin embargo, óptimas dado que en la preparación de los absorbentes, especialmente con una carga elevada con líquido, se observan a menudo con estos ácidos silícicos de precipitación adherencias en los mezcladores e instalaciones transportadoras, las cuales disminuyen el rendimiento y la calidad del producto y, en parte, deben ser eliminadas de forma compleja.

35 Sigue existiendo, sin embargo, una elevada demanda de materiales de soporte económicos que puedan ser bien elaborables y que permitan preparar absorbentes de elevada carga y con buena fluencia.

40 Por lo tanto, misión de la presente invención era habilitar nuevos ácidos silícicos de precipitación que no presentaran o sólo lo hicieran en medida reducida al menos algunos de los materiales de soporte de absorbentes del estado conocido de la técnica y que permitieran preparar nuevos absorbentes con propiedades técnicas de aplicación mejoradas. Además, se ha de habilitar un procedimiento para la preparación de los ácidos silícicos de precipitación y para la preparación de los absorbentes.

45 Una misión especial consistía en habilitar ácidos silícicos de precipitación que permitieran preparar absorbentes con una muy buena capacidad de fluencia y una buena aptitud de elaboración.

50 Este problema y otros problemas no explícitamente mencionados se resuelven mediante los ácidos silícicos de precipitación, absorbentes y procedimientos de preparación definidos con mayor detalle en las reivindicaciones, la parte descriptiva y los Ejemplos.

55 De manera sorprendente se encontró que no era suficiente con utilizar los materiales de soporte con una forma esférica y un tamaño medio de partículas para la preparación de absorbentes. Los autores de la invención han descubierto, mediante ensayos detallados, que las adherencias en el mezclador se han de atribuir, entre otros, a la formación de fracciones de partículas finas mediante la sollicitación mecánica de los ácidos silícicos de soporte en la preparación del absorbente. Además, se descubrió que ácidos silícicos de precipitación más duros conducían a un número menor de adherencias. Mediante un procedimiento de preparación especial de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención se consiguió aumentar la dureza de las partículas de ácido silícico de

manera que éstas resistieran claramente mejor la sollicitación mecánica durante la preparación del absorbente y, por consiguiente, pudiera reducirse claramente la formación de polvo durante la preparación del absorbente, pero que al mismo tiempo se asegurara que los ácidos silícicos de precipitación endurecidos presentaran una capacidad de absorción suficientemente elevada. Los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención se distinguen, por lo tanto, por una elevada porosidad – expresada por el índice DBP (siglas alemanas de ftalato de dibutilo) – y paredes de los poros mejor estabilizadas. Es decir, pudo alcanzarse el aumento de la estabilidad mecánica y, al mismo tiempo, obtenerse una capacidad de absorción elevada.

Debido a la mayor estabilidad mecánica de los ácidos silícicos de acuerdo con la invención, se reduce la porción de finos en los grupos de mezcladura. Esto tiene de nuevo la ventaja de que se producen menos adherencias en los grupos de mezcladura.

En una forma de realización preferida, los ácidos silícicos de acuerdo con la invención presentan un valor del pH casi neutro, de manera que éstos pueden emplearse de manera universal como soportes y no presentan efectos negativos sobre la estabilidad al almacenamiento de los líquidos absorbidos.

Además, los ácidos silícicos de acuerdo con la invención presentan, en comparación con ácidos silícicos de soporte empleados comercialmente tales como, p.ej., Tixosil 38 X de la razón social Rhodia Chimie, o Hubersil 5170, una relación óptima de dureza, es decir, estabilidad mecánica y capacidad de absorción.

Por lo tanto, objeto de la presente invención son ácidos silícicos de precipitación con

- una absorción de DBP (anhidro) de 210 a 270 g/100 g
- un valor  $d_{50}$  después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min de 220 a 400  $\mu\text{m}$
- una proporción de partículas menores que 200  $\mu\text{m}$  después de tratamiento durante 1 min con ultrasonidos menor que 35% en vol.

Objeto de la presente invención es, además, un procedimiento para la preparación de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención, que comprende las etapas

- a) habilitar un ácido silícico de precipitación con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  sin tratamiento con ultrasonidos de 250 a 600  $\mu\text{m}$  y un contenido en humedad de 2 a 70% en peso
- b) poner en contacto el ácido silícico de la etapa a) con al menos una sustancia de carácter básico o al menos una disolución de al menos una sustancia de carácter básico durante 1 min hasta 72 h
- c) secar el ácido silícico de precipitación obtenido según la etapa b).

Objeto de la presente invención es, además, el uso de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención como sustancia de soporte.

Finalmente, son objeto de la presente invención absorbentes que comprenden al menos un ácido silícico de acuerdo con la invención.

Los objetos de la presente invención se describen a continuación en detalle. En el marco de la presente invención se utilizan de forma sinónima las expresiones ácido o ácidos silícicos de precipitación, ácido o ácidos silícicos precipitados y ácido o ácidos silícicos.

Los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención se distinguen por

- una absorción de DBP (anhidro) de 210 a 270 g/100 g
- un valor  $d_{50}$  después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min de 220 a 400  $\mu\text{m}$
- una proporción de partículas menores que 200  $\mu\text{m}$  después de tratamiento durante 1 min con ultrasonidos menor que 35% en vol.

Una absorción de DBP suficientemente elevada asegura que los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención puedan ser cargados con cantidades suficientes de sustancia a absorber y, de esta manera, pueda resolverse uno de los problemas, a saber poder preparar absorbentes con la mayor carga posible con la menor cantidad posible de material de soporte. Si el DBP es demasiado elevado, es decir, el ácido silícico de precipitación

es demasiado poroso, entonces puede suceder que ya no pueda garantizarse la estabilidad mecánica y se pueda producir una formación incrementada de porción fina en la preparación de los absorbentes. Los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención presentan, por lo tanto, una absorción de DBP (anhidra) de 220 a 265 g/100 g y, de manera particularmente preferida, de 225 a 260 g/100 g.

Otra propiedad esencial de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención es su dureza. Las sollicitaciones mecánicas por la acción de los grupos mezcladores sobre los ácidos silícicos de precipitación en la preparación de los absorbentes son simuladas mediante la acción de ondas de ultrasonidos sobre el ácido silícico de precipitación durante 1 min. Los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención se distinguen por una dureza particularmente elevada, de modo que el tamaño medio de partículas  $d_{50}$  después de 1 min de ultrasonidos a 25 W se encuentra en el intervalo de 220 a 400  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 240 a 380  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida de 260 a 360  $\mu\text{m}$  y, de manera muy particularmente preferida, de 270 a 350  $\mu\text{m}$ . Este tamaño de las partículas es importante con el fin de asegurar una capacidad de fluencia suficiente de los absorbentes preparados con los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención. Este efecto puede ser todavía reforzado si se garantiza que los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención presentan una forma lo más esférica posible. En una forma de realización preferida, los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención presentan, por lo tanto, una forma aproximadamente esférica, correspondiendo la forma aproximadamente esférica a la forma de los ácidos silícicos de precipitación que presentan ésta típicamente después de un secado mediante torres de pulverización. Ejemplos de ácidos silícicos de precipitación con una forma aproximadamente esférica se encuentran en el documento DE 198 07 700 A1, Figuras 1 y 3 a 5, o en el documento US 6.013.234, Figura 1.

Junto al tamaño medio de partículas después de sollicitación con ultrasonidos o bien mecánica, la dureza de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención es tal que la proporción de partículas pequeñas, es decir, partículas con un tamaño de partícula menor que 200  $\mu\text{m}$  después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min sea preferiblemente menor que 35% en vol., de manera particularmente preferida menor que 32% en vol., de manera muy particularmente preferida de 1 a 30% en vol., de manera particularmente preferida de 1 a 28% en vol. y, de manera especialmente preferida, de 1 a 25% en vol. Con ello se consigue que incluso después de sollicitación mecánica se impida amplísimamente hasta por completo la formación de adherencias en el mezclador durante la preparación de los absorbentes. Además, con ello se asegura que se reduzca claramente la formación de polvo del ácido silícico de precipitación después del transporte o bien después de la preparación de los absorbentes.

En otra forma de realización preferida de la presente invención, los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención presentan un valor del pH en el intervalo de 5,5 a 9,5, preferiblemente de 5,5 a 9, de manera particularmente preferida de 5,5 a 8,5, de manera muy particularmente preferida de 6 a 8. Este valor del pH amplísimamente neutro de los ácidos silícicos de precipitación asegura un espectro de aplicación amplio en relación con los líquidos a absorber, dado que materiales de soporte demasiado ácidos o bien demasiado básicos pueden desencadenar o bien acelerar la descomposición u otra transformación química de los líquidos a absorber.

Los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención pueden prepararse según un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) habilitar un ácido silícico de precipitación con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  sin tratamiento con ultrasonidos de 230 a 600  $\mu\text{m}$  y un contenido en humedad de 2 a 70% en peso
- b) poner en contacto el ácido silícico de precipitación de la etapa a) con al menos una sustancia de carácter básico o al menos una disolución de al menos una sustancia de carácter básico durante 1 min hasta 72 h, preferiblemente a una temperatura de 10 °C hasta 150 °C
- c) secar el ácido silícico de precipitación tratado con la base.

Los ácidos silícicos de precipitación empleados en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención presentan un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  de 230 a 600  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 250 a 500  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferida de 250 a 400  $\mu\text{m}$  y, de manera muy particularmente preferida, de 270 a 380  $\mu\text{m}$ . Con ello se asegura que los ácidos silícicos de precipitación obtenidos al término del procedimiento presenten un tamaño de partículas medio óptimo.

Además, los ácidos silícicos de precipitación empleados en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención presentan un contenido en humedad de 2 a 70% en peso. Sin estar ligados a una determinada teoría, la solicitante es de la opinión de que una humedad elevada de los ácidos silícicos de precipitación empleados

5 asegura que la base empleada en la etapa b) pueda penetrar lo suficientemente profunda en los poros de ácidos silícicos de precipitación y, por consiguiente, pueda tener lugar un endurecimiento suficiente. Por el contrario, una humedad demasiado escasa conduce a que tenga lugar un endurecimiento insuficiente. Los ácidos silícicos de precipitación presentes en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención presentan, por lo tanto, un contenido en humedad de 2 a 70% en peso.

10 Dado que en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención debe modificarse esencialmente sólo la dureza de los ácidos silícicos de precipitación, los ácidos silícicos de precipitación presentes en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferiblemente una absorción de DBP (anhidro) de 210 a 350 g/100 g, preferiblemente de 220 a 300 g/100 g, de manera particularmente preferida de 230 a 280 g/100 g, de manera muy particularmente preferida, de 230 a 270 y, en especial, de 240 a 260 g/100 g.

15 Los ácidos silícicos de precipitación empleados en la etapa a) del procedimiento de acuerdo con la invención son sometidos preferiblemente antes al menos a una etapa de secado, pero opcionalmente también a varias etapas de secado. Básicamente, en este caso puede utilizarse cualquier tipo de secado conocido tal como, p. ej., secado mediante secador neumático, secador por pulverización, secador de pisos, desecador continuo, secador de tambor rotatorio, secador instantáneo, secador rotativo instantáneo o secador de torre de pulverización. Estas variantes de secado incluyen el funcionamiento con un atomizador, una tobera de una o de dos sustancias o un lecho móvil integrado. En un procedimiento preferido, se llevó a cabo en tal caso, en al menos una etapa de secado, un secado en torre de pulverización. Con ello, puede conseguirse que los ácidos silícicos de precipitación ya empleados en la etapa a) presenten una forma esférica.

25 En la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención el ácido silícico de precipitación de la etapa a) se pone en contacto con al menos una sustancia de carácter básico o al menos una disolución de al menos una sustancia de carácter básico durante 1 min hasta 72 h, preferiblemente a una temperatura de 10 a 150 °C. Sin estar ligados a una teoría determinada, la solicitante es de la opinión de que mediante el tratamiento con al menos una base, las paredes internas de los poros de los ácidos silícicos de precipitación se disuelven en parte y se forman de nuevo, configurándose paredes más estables. En función de la base utilizada y de la estructura de los poros del ácido silícico de precipitación final, el tiempo de contacto puede oscilar entre 1 min hasta 72 h, preferiblemente de 1 min a 48 h, de manera particularmente preferida de 1 min a 24 h y, de manera muy particularmente preferida, de 1 min a 16 h y, de manera especialmente preferida, a menos de 6 h. La temperatura a la que se pone en contacto el ácido silícico de precipitación con al menos un agente de carácter básico, medida en función del reactor en la carga de ácido silícico o bien en la capa de reacción, asciende preferiblemente a 10 °C hasta 150 °C, de manera particularmente preferida a 10 °C a 120 °C, de manera muy particularmente preferida a 10 °C hasta 100 °C, de manera especialmente preferida a 10 °C hasta 80 °C y, de manera especialmente preferida, a 10 °C hasta 60 °C.

40 La puesta en contacto del ácido silícico de precipitación con el agente de carácter básico puede tener lugar a la presión atmosférica, a presión atmosférica reducida o bien también a presión elevada de 0,2 a 10 bar.

En una variante preferida, el ácido silícico de precipitación endurecido es neutralizado, durante el secado en la etapa c), mediante la expulsión de la base por medio de gases calientes o bajo vacío o es neutralizado en otra variante preferida, antes o después de la etapa c) mediante la puesta en contacto con un agente acidificante.

45 El secado en la etapa c) puede tener lugar por medio de todos los métodos de secado de obtención de partículas conocidos tales como, p. ej., mediante secadores neumáticos, secadores de pisos, desecadores continuos, secadores de tambor rotatorio. Estas variantes de secado incluyen la puesta en funcionamiento con un atomizador, una tobera de una o de dos sustancias o un lecho móvil integrado.

50 Además, en el caso del empleo de bases gaseosas, el secado en la etapa c) puede tener lugar preferiblemente al mismo tiempo de la expulsión de la base gaseosa por medio de aire caliente y seco y/o gases secos calientes.

Es posible llevar a cabo una hidrofobización de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención, preferiblemente con silanos, siloxanos, polisiloxanos o con ceras.

55 En una primera variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el ácido silícico de precipitación empleado en la etapa a) presenta un contenido en agua de 2 a 70% en peso, preferiblemente de 2 a 50% en peso, de manera particularmente preferida de 5 a 25% en peso, de manera muy particularmente preferida de 10 a 20%

en peso. El contenido en humedad del ácido silícico de precipitación puede alcanzarse debido a que la suspensión de precipitación se seca de manera que se obtenga directamente un ácido silícico de precipitación con el contenido en humedad necesario, o debido a que un ácido silícico de precipitación con un bajo contenido en humedad se pone en contacto con agua de modo que se ajusta el contenido en humedad deseado. Esta puesta en contacto puede tener lugar según todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia.

En esta variante de procedimiento se prefiere, además, que en la etapa b) se utilice una base gaseosa a 23°C y a la presión atmosférica, elegida del grupo que se compone de alquilaminas gaseosas y amoníaco. En tal caso, el ácido silícico de precipitación se pone en contacto con la base gaseosa de modo que el valor del pH del ácido silícico de precipitación, después de la puesta en contacto con la base gaseosa, se encuentre en el intervalo de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 11, de manera particularmente preferida de 8,5 a 11, y de manera muy particularmente preferida de 9 a 11. La puesta en contacto puede tener lugar mediante transferencia de la base gaseosa por encima del ácido silícico de precipitación en un reactor adecuado, p. ej. un horno rotativo o mediante la incorporación del gas y del ácido silícico de precipitación en un autoclave.

En esta forma de realización, el tiempo de contacto asciende a 1 min hasta 72 h, preferiblemente a 1 min hasta 48 h, de manera particularmente preferida a 1 min hasta 24 h, de manera muy particularmente preferida a 1 min hasta 16 h, y de manera especialmente preferida a menos de 6 h. La temperatura a la que el ácido silícico de precipitación se pone en contacto con al menos una base gaseosa asciende a 10 °C hasta 150 °C, preferiblemente a 10 °C hasta 120 °C, de manera particularmente preferida a 10 °C hasta 100 °C, de manera muy particularmente preferida a 10 °C hasta 80 °C, y de manera especialmente preferida a 10 °C hasta 60 °C.

La puesta en contacto del ácido silícico de precipitación con la base gaseosa puede tener lugar a la presión atmosférica o también a presión elevada de 0,2 a 10 bar.

La base gaseosa utilizada en esta forma de realización tiene la ventaja de que la base, una vez finalizado el endurecimiento, puede ser separada fácilmente de nuevo del ácido silícico de precipitación. Así, en esta forma de realización, el secado en la etapa c) tiene lugar preferiblemente mediante la expulsión del agua y de la base por medio de al menos un gas elegido del grupo consistente en aire, vapor de agua, gases nobles o mezclas de los gases y/o vapores precedentemente mencionados. Preferiblemente, el secado tiene lugar mediante vapor de agua o aire, de manera particularmente preferida aire. Asimismo, es posible el empleo de secadores de vacío que se contentan sin el empleo de gases. El gas utilizado para la expulsión del agua y de la base tiene preferiblemente una temperatura mayor-igual a 20 °C, de manera particularmente preferida de 20 °C a 700 °C, de manera muy particularmente preferida de 40 °C a 500 °C, y de manera especialmente preferida de 60 °C a 350 °C, y de manera muy especialmente preferida de 80 °C a 250 °C.

Con el fin de poder expulsar por completo a la base y, así, alcanzar durante la etapa c) un pH de 5,5 – 8,0, puede ser necesario en esta forma de realización secar el ácido silícico de precipitación en la etapa c) hasta un contenido en humedad menor que 3% en peso. Dado que los ácidos silícicos de soporte presentan, sin embargo, habitualmente un contenido en humedad de 5 a 7% en peso, el contenido en humedad puede ajustarse de manera correspondiente mediante la adición de agua a continuación de la expulsión de la base.

La expulsión del agua y de la base por medio de gases calientes o en vacío en la etapa c) puede tener lugar mediante secadores neumáticos, secadores de pisos, desecadores continuos, secadores de tambor rotatorio, secadores de lecho turbulento, armario de secado o en secadores de vacío.

Para la reducción del valor del pH del ácido silícico, alternativamente a la expulsión de la base por medio de gases calientes durante el secado en la etapa c), puede añadirse al menos un agente acidificante entre las etapas b) y c) o después de la etapa c) hasta el ajuste de un valor del pH del ácido silícico de 5,5 a 8,0. A continuación el ácido silícico neutralizado puede secarse directamente, o al secado se le pueden anteponer una o varias etapas de lavado.

En calidad de agentes acidificantes pueden utilizarse ácidos minerales diluidos o concentrados tales como, p. ej., HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ácidos orgánicos tales como, p. ej., ácido acético, ácido fórmico o CO<sub>2</sub> gaseoso o en disolución.

Cuando la acidificación tiene lugar después de la etapa c), puede ser necesaria otra etapa de secado. En este caso pueden tener lugar asimismo todos los tipos de secado conocidos tales como, por ejemplo, secado mediante

secadores neumáticos, secadores de pisos, desecadores continuos, secadores de tambor rotatorio, armario de secado, secador de lecho turbulento o mediante gases calientes.

5 En una segunda forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el ácido silícico de precipitación en la etapa a) presenta un contenido en agua de hasta 70% en peso, preferiblemente de 2 a 70% en peso. El contenido en humedad del ácido silícico de precipitación puede alcanzarse debido a que la suspensión de precipitación se seca de manera que se obtiene directamente un ácido silícico de precipitación con el contenido en humedad necesario, o debido a que un ácido silícico de precipitación con un bajo contenido en agua se pone en contacto con agua o una disolución de base de modo que se ajuste el contenido en humedad deseado. Esta puesta  
10 en contacto puede tener lugar según todos los procedimientos conocidos por el experto en la materia.

En esta variante del procedimiento se prefiere, además, que como base en la etapa b) se utilice una disolución que contenga al menos una base, denominada en lo que sigue disolución de base, o una base sólida, y que la base se elija del grupo que se componga de hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, óxidos  
15 de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, amoníaco, carbonatos, bicarbonatos, vidrios solubles y aminas. La disolución de base se prepara mediante un disolvente adecuado. Disolventes adecuados son, por ejemplo, agua, alcoholes con 1 a 10 átomos de carbono ramificados o no ramificados, monovalentes o polivalentes.

20 En esta forma de realización, el ácido silícico de precipitación se pone en contacto con la base y/o la disolución de base de manera que el valor del pH del ácido silícico de precipitación, después de la puesta en contacto con la base y/o la disolución de base, se encuentre en el intervalo de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 11, de manera particularmente preferida de 8,5 a 11, y de manera muy particularmente preferida de 9 a 11. La puesta en contacto  
25 puede tener lugar mediante rociado de la disolución de base sobre el ácido silícico de precipitación, mediante adición por goteo de la disolución de base sobre el ácido silícico de precipitación o mediante incorporación con agitación o bien incorporación con mezcladura del ácido silícico de precipitación en la disolución de base o mediante la preparación de una suspensión o bien dispersión del ácido silícico de precipitación en la disolución de base.

30 En esta forma de realización, el tiempo de contacto asciende a 1 min hasta 72 h, preferiblemente a 1 min hasta 48 h, de manera particularmente preferida a 1 min hasta 24 h, de manera muy particularmente preferida a 1 min hasta 16 h, y de manera especialmente preferida, a menos de 6 h. La temperatura a la que el ácido silícico de precipitación se pone en contacto con al menos una base, medida en función del reactor en la carga de ácido silícico o bien en la capa de reacción, asciende a 10 °C hasta 150 °C, preferiblemente a 10 °C hasta 120 °C, de  
35 manera particularmente preferida a 10 °C hasta 100 °C, de manera muy particularmente preferida a 10 °C hasta 80 °C, y de manera especialmente preferida a 10 °C hasta 60 °C.

La puesta en contacto del ácido silícico de precipitación con la base gaseosa puede tener lugar a la presión atmosférica o también a presión elevada de 0,2 a 10 bar.

40 La disolución de base utilizada en esta forma de realización puede manipularse de una manera más sencilla que la base gaseosa en la primera forma de realización preferida y, por consiguiente, tiene la ventaja de que se ha de hacer funcionar una complejidad menor de aparatos.

45 En esta forma de realización, el secado en la etapa c) puede tener lugar por medio de todos los métodos de secado de obtención de partículas conocidos tales como, p. ej., mediante secadores neumáticos, secadores de pisos, desecadores continuos, secadores de tambor rotatorio o secadores de vacío. Estas variantes de secado incluyen la puesta en funcionamiento con un atomizador, una tobera de una o de dos sustancias o un lecho móvil integrado.

50 Con el fin de obtener en este caso un ácido silícico de precipitación endurecido con un valor del pH de 5,5 a 8, entre las etapas b) y c) o después de la etapa c) puede tener lugar el ajuste del valor del pH del ácido silícico de precipitación mediante la puesta en contacto con un agente acidificante hasta pH 5,5 a 8,0. A continuación, el ácido silícico neutralizado puede secarse directamente o se le pueden anteponer al secado una o varias etapas de lavado.  
55

En calidad de agentes acidificantes pueden utilizarse ácidos minerales diluidos o concentrados tales como, p. ej., HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ácidos orgánicos tales como, p. ej., ácido acético, ácido fórmico o CO<sub>2</sub> gaseoso o en

disolución.

5 Si la acidificación tiene lugar después de la etapa c), puede ser necesaria otra etapa de secado. Este secado adicional puede tener lugar por medio de todos los métodos de secado de obtención de partículas conocidos tales como, p. ej., mediante secadores neumáticos, secadores de pisos, desecadores continuos o secadores de tambor rotatorio. Estas variantes de secado incluyen el funcionamiento con un atomizador, una tobera de una o de dos sustancias o un lecho móvil integrado.

10 Los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención pueden emplearse para la preparación de absorbentes, tratándose en el caso de las sustancias absorbentes preferiblemente de agentes endurecedores o iniciadores, agentes reticulantes, catalizadores, sustancias activas y coadyuvantes farmacéuticos, sustancias activas y coadyuvantes cosméticos, sustancias activas y coadyuvantes cosméticos, productos de limpieza y/o de conservación, sustancias saboreantes, aromatizantes y sustancias aromáticas, alimentos para animales o bien aditivos para alimentos para animales tales como, p. ej., aminoácidos, vitaminas, sustancias minerales, alimentos  
15 o aditivos para alimentos, colorantes y/o pigmentos, aminoácidos, agentes oxidantes o blanqueantes, aditivos con acción microbicida, en particular fungicida o bactericida, productos químicos para la agricultura y silvicultura y/o aditivos para hormigón. Con ello, en el caso del material absorbido sobre el soporte puede tratarse de un líquido, un aceite, una resina, una disolución, una dispersión, una suspensión o una masa fundida.

20 Absorbentes en el sector de los alimentos para animales y aditivos para alimentos para animales comprenden, p. ej., vitaminas, sustancias minerales, aminoácidos y aromas. De manera particularmente preferida, en tal caso se trata de ácido fórmico, ácido propiónico, ácido láctico, ácido fosfórico, disolución de cloruro de colina, vitamina E-acetato y extractos vegetales tales como, p. ej., extracto de tagetes.

25 Absorbentes en el sector de la agricultura y silvicultura comprenden, p. ej., fertilizantes absorbidos tales como, p. ej., fertilizantes con contenido en nitrato y/o fosfato, agentes fitoprotectores, agentes para combatir plagas tales como, p. ej., herbicidas, fungicidas, insecticidas.

30 Absorbentes en el sector de los productos cosméticos comprenden, p. ej., aceites tales como aceites esenciales, aceites perfumados, aceites para el cuidado de la piel, aceites aromatizantes y aceites de silicona, sustancias activas antivirales o fungicidas; sustancias de acción desinfectante y antimicrobiana; desodorantes; antioxidantes; sustancias biológicamente activas y sustancias activas biógenas; vitaminas y complejos vitamínicos; enzimas y sistemas enzimáticos tales como amilasas, celulasas, lipasas y proteasas; sustancias cosméticamente activas tales como sustancias constitutivas para cosméticos y agentes para el cuidado corporal; sustancias detergentes y  
35 de limpieza tales como tensioactivos de todo tipo, ácidos inorgánicos y orgánicos detergentes y/o de acción limpiadora, sustancias activas repelentes de la suciedad y liberadores de la suciedad, oxidantes y agentes de blanqueo, activadores de agentes de blanqueo, mejoradores de la detergencia y co-mejoradores de la detergencia, aditivos anti-deposición, inhibidores del agrisamiento y de decoloración, sustancias activas para la protección de pinturas, sustancias y aditivos para el cuidado de la ropa, abrillantadores ópticos, inhibidores de la espuma, agentes de ajuste del pH y agentes tamponadores de pH.

Absorbentes en el sector de los alimentos o bien aditivos para alimentos comprenden, p. ej., aromas absorbidos, suplementos alimentarios, vitaminas, sustancias minerales, aminoácidos.

45 Absorbentes a base de las sustancias activas farmacéuticas comprenden todos los tipos de sustancias activas farmacéuticas tales como, por ejemplo inhibidor de  $\alpha$ -proteínasa, abacavir, abeiximab, A-carbosa, ácido acetilsalicílico, aciclovir, adenosina, albuterol, aldesleuquina, alendronat, alufosina, alosetrona, alprazolam, alteptasa, ambroxol, amifostina, amiodarona, amisulprid, amlodipina, amoxicilina, anfetamina, anfotericina, ampicilina, amprenavir, anagrelida, anastrozol, ancrod, factor anti-hemofilia, aprotinina, atenolol, atorvastatina, atropina, azelastina, azitromicina, azuleno, barnidipina, beclometasona, benazepril, benscrazid, beraprost, betametasona, betaxolol, bezafibrato, bicalutamida, bisabolol, bisoprolol, toxina botulina, brimonidina, bromazepam, bromocriptina, budesonida, bupivacaína, bupropion, buspirona, butorfanol, cabergolina, calcipotrieno, calcitonina, calcitriol, alcanfor, candesartan, candesartan cilexetil, captopril, carbamazepina, carbidopa, carboplatino, carvedilol, cefactor, cefadroxil, cefaxitina, cefazolina, cefdinir, cefepim, cefixim,  
50 cefmetazol, cefoperazona, cefotiam, cefoxopran, cefpodoxima, cefprozil, ceftazidim, ceftibuten, ceftriaxona, cefuroxima, celecoxib, celiprolol, cefalexina, cerivastatina, cetirizina, cloranfenicol, cilastatina, cilazapril, cimetidina, ciprofibrato, ciprofloxacina, cisaprida, cisplatino, citalopram, claritromicina, ácido clavulánico, clindamicina, clomipramina, clonazepam, clonidina, clopidogrel, clotrimazol, clozapina, cromolina, ciclofosfamida, ciclosporina,



ciproterona, dalteparina, deferoxamina, desogestrel, dextroanfetamina, diazepam, diclofenaco, didanosina, digitoxina, digoxina, dihidroergotamina, diltiazem, proteína de la difteria, toxoide difteria, divalproex, dobutamina, docetaxel, dolasetrona, donepezil, dornasa- $\alpha$ , dorzolamida, doxazosina, doxifluridina, doxorubicina, didrogesterona, ecabet, efavirenz, enalapril, enoxaparina, eperison, epinastina, epirubicina, eptifibatid, eritropoyetina- $\alpha$ ,  
 5 eritropoyetina- $\beta$ , etanercept, etinilestradiol, etodolac, etopósido, factor-VIII, famciclovir, famotidina, faropenem, felodipina, fenofibrato, fenoldopam, fentanilo, fexofenadina, filgrastim, finasterid, flomoxef, fluconazol, fludarabina, flunisolida, flunitrazepam, fluoxetina, flutamida, fluticasona, fluvastatina, fluvoxamina, folitropina- $\alpha$ , folitropina- $\beta$ , formolerol, fosinopril, furosemida, gabapentina, gadodiamida, ganciclovir, gatifloxacina, gemcitabina, gestoden, glatiramer, glibenclamida, glimepirida, glipizida, gliburida, goserelina, granisetron, griseofulvina, antígeno de la  
 10 hepatitis-B, ácido hialurónico, hicosina, hidroclorotiazida, hidrocodona, hidrocortisona, hidromorfona, hidroxiclороquina, hilan G-F 20, ibuprofeno, ifosfamida, imidapril, imiglucerasa, imipenem, inmunoglobulina, indinavir, indometacina, infliximab, insulina, insulina humana, insulina Lispro, insulina aspart, interferón- $\beta$ , Interferón- $\alpha$ , yodo-125, iodixanol, iohexol, iomeprol, iopromid, iopromid, ioversol, ioxoprolen, ipratropio, ipriflavona, irbesartan, irinotecan, isosorbida, isotretinoína, isradipina, itraconazol, cloroazepato potásico, cloruro de potasio, ketorolac, ketolifen, vacuna de la tos ferina, factor de coagulación-IX, lamivudina, lamotrigina, lansoprazol, latanoprost, leflunomida, lenograstima, letrozol, leuprolida, levodopa, levofloxacina, levonorgestrel, levotiroxina, lidocaína, linezolid, lisinopril, lopamidol, lorcarbep, loratadina, lorazepam, losartan, lovastatina, ácido  
 15 lisinacetilsalicílico, manidipina, mecobalamina, medroxiprogesterona, megestrol, meloxicam, menatetrona, vacuna de meningococos, menotropina, meropenem, mesalamina, metaxalona, metformina, metilfenidato, metilprednisolona, metoprolol, midazolam, milrinona, minociclina, mirtazapina, misoprostol, mitoxantrona, mociobemida, modafinil, mometasona, montelukast, morniflumát, morfio, moxinoxacina, micofenolato, nabumetona, nadroparina, naproxeno, naratriptan, nefazodona, nelfinavir, nevirapina, niacina, nicardipina, nicergolina, nifedipina, nilutamida, nilvadipina, nimodipina, nitroglicerina, nizatidina, noretindrona, norfloxacina, octreotida, olanzapina, omeprazol, ondansetrona, orlistato, oseltamivir, estradiol, estrógenos, oxaliplatino, oxaprozina, ácido oxalínico, oxibutinina, paclitaxel, palivizumab, pamidronat, pancrelipasa, panipenem, pantoprazol, pantoprazol, paracetamol, paroxetina, pentoxifilina, pergolida, fenitoína, pioglitazona, piperacilina, piroxicam, pramipexol, pravastatina, prazosina, probucol, progesterona, propafenona, propofol, propoxifeno, prostaglandina, quetiapina, quinapril, rabeprazol, raloxifeno, ramipril, ranitidina, repaglinida, reserpina, ribavirina, riluzol, risperidona, ritonavir, rituximab, rivastigmina, rizatriptan, rofecoxib, ropinirol, rosiglitazona, salmeterol, saquinavir, sargramostim, serrapeplasa, sertralina, sevelamer, sibutramina, sildenafil, simvastatina, somatropina,  
 20 somatropina, sotalol, espirolactona, estavudina, sulbactam, sulfaetidol, sulfametoxazol, sulfasalazina, sulpirida, sumatriptan, tacrolimus, tamoxifeno, tamsulosina, tazobactam, teicoplanina, temocapril, temozolomid, tenecteplasa, tenoxicam, teprenona, terazosina, terbinafina, terbutalina, toxoide del tétano, tetrabenazina, tetrazapam, timol, tiagabina, tibolon, ticarcilina, ticlopidina, timolol, tirofiban, tizanidina, tobramicina, nicotinato de tocoferilo, tolterodina, topiramát, topotecan, torasemida, tramadol, trandolapril, trastuzumab, triamcinolona, triazolam, trimebutina, trimetoprim, troglitazona, tropisetrona, tolbuterol, unoprostona, urofolitropina, valaciclovir, ácido valproínico, valsartan, vancomicina, venlafaxina, verapamilo, verteporfina, vigabatrina, vinorelbina, vinpocetina, voglibosa, warfarina, zafirlucast, zaleplon, zanamivir, zidovudina, zolmitriptan, zolpidem, zopiclona y sus derivados. Por sustancias activas farmacéuticas se han de entender, sin embargo, también otras sustancias  
 25 tales como vitaminas, provitaminas, ácidos grasos esenciales, extractos de origen vegetal y animal, aceites de origen vegetal y animal preparados medicamentosos vegetales y preparados homeopáticos.

Los ácidos silícicos de precipitación o silicatos de acuerdo con la invención pueden utilizarse, en particular, como soportes para aditivos para alimentos para animales tales como, p. ej., ácido fórmico, ácido propiónico, ácido  
 45 láctico, ácido fosfórico, disolución de cloruro de colina, vitamina E-acetato o extractos vegetales, por ejemplo extracto de tagetes.

Además, los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención pueden utilizarse como material de soporte para productos intermedios químicos tales como resinas de melamina o aditivos para barnices.

Para la preparación de los absorbentes, los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención se ponen en contacto con al menos una sustancia a absorber, de modo que la sustancia pueda penetrar en los poros del ácido silícico de precipitación. Para ello son aplicables todas las tecnologías conocidas por el experto en la materia tales como, p. ej., procedimientos de mezcladura o de lecho turbulento. Preferiblemente, el ácido silícico de  
 55 precipitación se dispone en una unidad mezcladora de sólidos tal como, p. ej., amasadores, secadores de paletas, mezcladores de tambor, mezcladores verticales, mezcladores de paletas, mezcladores Schugi, mezcladores de cemento, mezcladores de tornillo continuo Gericke, mezcladores de Eirich y/o mezcladores para silos. Los parámetros del procedimiento se eligen de manera correspondiente en función del tipo y de la composición de la

sustancia a absorber, de las particularidades de los aparatos y de los requisitos del procedimiento. Técnicas y procedimientos correspondientes son suficientemente conocidos por el experto en la materia.

El contenido en sustancia absorbida en los absorbentes oscila entre 5 ml/100 g de sílice y 230 ml/100 g de sílice.

Las condiciones de reacción y los datos físico/químicos de los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención se determinan con los siguientes métodos:

**Determinación de la absorción de DBP**

La absorción de DBP (índice de DBP), la cual es una medida de la capacidad de absorción del ácido silícico de precipitación, se determina basándose en la norma DIN 53601 como sigue:

La humedad de la sílice utilizada para la absorción de DBP debe ascender a 4-8% en peso. En caso de que sea necesario, esta humedad puede ajustarse mediante secado o humedecimiento con agua. Un posible secado necesario puede producirse a 105 °C. La humectación de la muestra puede crearse, p. ej., mediante el acondicionamiento de una sílice extendida en una capa fina en un armario climatizado. Ha de evitarse una humectación directa con agua líquida, dado que esto conduciría obligatoriamente a una distribución no homogénea del líquido.

12,50 g de ácido silícico en forma de polvo o esférico, con un contenido de humedad de 4-8% en peso, se añaden a la cámara amasadora del aparato medidor de la absorción (aparato medidor de la absorción C de la razón social Brabender con cámara de acero (Art.-Nº 1.2316) o aparato medidor de la absorción de la razón social Hitec (modelo DABS) con cámara de acero (Art.-Nº 1597)). Bajo constante mezcladura (número de revoluciones de las paletas amasadoras 125 rpm) se añade gota a gota a la mezcla, a la temperatura ambiente y a través del aparato Dosimaten (aparato medidor de la absorción C: Schott-Bürette TITRONIC Universal, volumen nominal 50 ml o bien aparato medidor de la absorción Hitec: Schott-Bürette TITRONIC Universal, volumen nominal 50 ml) de Vestinol C (ftalato de dibutilo) con una velocidad de 4 ml/min. La incorporación por mezcladura tiene lugar con un momento de torsión sólo pequeño. El transcurso del momento de torsión se vigila en el monitor del PC de control. Hacia el final de la determinación, la mezcla se vuelve pastosa, lo cual tiene como consecuencia una pendiente pronunciada del momento de torsión. En el caso de una indicación de 600 dígitos (momento de torsión de 0,6 Nm) mediante un contacto eléctrico se desconectan tanto la amasadora como también la adición dosificada de DBP. El motor sincrónico para la aportación de DBP está acoplado con un dispositivo contador digital, de manera tal que se puede leer el consumo de DBP en ml.

La absorción de DBP se indica en g/(100 g) y se calcula con ayuda de la siguiente fórmula:

$$DBP = \frac{V * D * 100}{E} * \frac{g}{100 g} + K$$

con

- DBP = absorción de DBP en g/(100 g)
- V = consumo de DBP en ml
- D = densidad de DBP en g/ml (1,047 g/ml a 20°C)
- E = cantidad pesada de ácido silícico en g
- K = valor de corrección conforme a la tabla de correcciones de la humedad en g/(100 g)

La absorción de DBP está definida para el ácido silícico anhidro y secado. En el caso de utilizar ácidos silícicos de precipitación húmedos, se ha de tener en cuenta el valor de corrección K para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor puede determinarse con ayuda de la siguiente tabla de correcciones. P. ej., un contenido en agua del ácido silícico de 5,8% significaría un aumento de 33 g/(100 g) para la absorción de DBP. La humedad del ácido silícico se determina conforme al método "Determinación de la humedad o bien de la pérdida de secado".

Tabla 1: Tabla de correcciones de la humedad para la absorción de ftalato de dibutilo (anhidro)

% de humedad	, % de humedad				
	,0	,2	,4	,6	,8
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36

7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41

### **Determinación del tamaño de partículas mediante difracción láser**

5 La aplicación de la difracción láser para la determinación de tamaños de partículas se basa en el fenómeno de que las partículas divergen luz monocromática con un modelo de intensidad diferente. Esta difracción depende del tamaño de las partículas. Cuanto menores sean las partículas, tanto mayor será el ángulo de difracción.

### **Determinación del valor $d_{50}$ sin tratamiento con ultrasonidos y del valor $d_{50}$ después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min**

10 La preparación de las muestras y la medición (aclarado del módulo, etc.) tiene lugar, en el caso de ácidos silícicos de precipitación hidrófilos (humectables con agua), con ayuda de un líquido de dispersión (tetradifosfato sódico al 0,05 % en m. en agua VE (desmineralizada)). En el caso de ácidos silícicos de precipitación hidrófobos (no humectables con agua), con una mezcla de etanol/agua (relación en volumen 1:1).

15 Antes del comienzo de la medición se deja que se caliente el aparato de difracción láser LS 230 (razón social Beckman Coulter, Art-Nº 6605210) con el módulo de líquido (Small Volume Module Plus, 120 ml, razón social Beckman Coulter con dedo US interno (diámetro 6 mm) Art-Nº 6605506) incluido un procesador US SONICS Vibracell (modelo VCX 130) durante 2 h, el módulo se aclara tres veces con líquido de dispersión y se calibra. En el caso de ácidos silícicos de precipitación hidrófobos, se aclara tres veces con la mezcla de etanol/agua.

20 En la barra de control del software del aparato (p. ej. versión 3.29) se elige, a través del punto de menú "Medición" la ventana de archivo "Calcular modelo opt." y se ajusta el índice de difracción en un archivo .rfd: índice de difracción del líquido B: I. Real = 1,332 (1,359 para etanol); índice de difracción del material real = 1,46; imaginario = 0,1; factor de forma 1. La ventana del menú "Información de muestras" y se define el nombre de la muestra. Además, aquí se establece el nombre del archivo para almacenar la medición, así como el líquido de dispersión y se confirma con "OK". En la barra de control se elige entonces la ventana de menú "Ciclo de medición". En esta ventana se definen o bien activan, después del accionamiento de "Nueva muestra", los siguientes ajustes: "Medición Offset", "Justificación", "Medición del fondo", "Ajustar concentración de las muestras", "Introducir información de las muestras" (sirve para verificar la muestra declarada en la Información de la muestra), "Iniciar 1ª

25 medición" y desactivar la función PIDS. Además de ello, en la elección "Introducir información de medición" se establece el tiempo de medición de 60 segundos. De manera complementaria, aquí tiene lugar la elección del modelo óptico "Fraunhofer.rfd" y la activación de "Distribución de tamaños" (incluir palomilla en "durante la medición"), así como "Almacenar archivo". La velocidad de la bomba se ajusta en el aparato de medición (o bien en el Small Volume Modul) a 75%.

35 Por medio de una espátula tiene lugar la adición de la muestra de ácido silícico, es decir, del material original no tamizado, hasta haber alcanzado una concentración de medición de 8 a 12% y el aparato confirme el "OK". Tiene lugar entonces una dispersión posterior durante 60 segundos mediante bombeo sin tratamiento con ultrasonidos. Mediante la activación de la elección de menú "Start" se efectúa la medición a la temperatura ambiente y se determina el valor  $d_{50}$  sin tratamiento con ultrasonidos. A continuación, la dispersión no se pulsa durante 60 segundos con 25 vatios, se trata con ultrasonidos por medio del dedo de ultrasonidos interno en el módulo SVM y se mide de nuevo, con lo que se obtiene el valor  $d_{50}$  después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min. Los valores  $d_{50}$  se determinan en cada caso a partir de las curvas de datos en bruto por medio del software del aparato sobre la base de la distribución en volumen y de los parámetros del modelo óptico (archivo Fraunhofer.rfd). En el

40 caso de los valores  $d_{50}$  se trata de los valores medianos.

### **Determinación de la proporción de partículas < 200 $\mu\text{m}$ después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min**

50 La proporción de partículas < 200  $\mu\text{m}$  después de tratamiento con ultrasonidos en % se determina gráficamente a partir de la curva de distribución en volumen acumulativa que se obtiene a partir de la determinación del tamaño de partículas descrita para la determinación del valor  $d_{50}$  después del tratamiento con ultrasonidos durante 1 min por medio de difracción láser (Coulter LS 230).

### **Determinación de la pérdida de sequedad (de la humedad)**

55

La humedad de ácidos silícicos se determina conforme a la norma ISO 787-2 después de secado durante 2 horas en un armario de secado por aire circulante a 105°C. Esta pérdida por desecación consiste predominantemente en la humedad del agua.

5 **Determinación del valor del pH del ácido silícico de precipitación endurecido final**

Las cantidades pesadas de sólidos de todas las mediciones del valor del pH se refieren a material secado. Si se utiliza material original no secado, debe calcularse su pérdida en seco (humedad). Las cantidades pesadas para la determinación del valor del pH se corrigen a continuación en el valor de la pérdida por desecación.

10 La determinación del valor del pH del ácido silícico tiene lugar en suspensión acuosa al 5% a la temperatura ambiente basándose en la norma DIN EN ISO 787-9. Contrariamente a los datos previos de esta Norma se elige una cantidad pesada de 5,00 g de ácido silícico en 95 ml de agua desionizada.

15 Los siguientes Ejemplos han de explicar con mayor detalle la invención sin limitar su alcance.

**Descripción general de la realización del ensayo del endurecimiento de los ácidos silícicos de precipitación:**

20 25 g de ácido silícico de precipitación se mezclaron en una botella de vidrio susceptible de ser cerrada con un volumen de 250 ml con 48,5 ml de NaOH<sub>acuoso</sub> 0,1 n y manualmente 1 se agitaron durante 1 min con una espátula. Después, se cerró la botella y se almacenó durante 15 min a la temperatura ambiente (aprox. 23°C). Después, el contenido de la botella con cierre a rosca se extendió sobre una placa de vidrio previamente calentada (diámetro 30 cm) con un grosor de capa uniforme y se secó durante 15 min en un armario de secado previamente calentado hasta 175°C. El ácido silícico de precipitación secado y endurecido se extendió a continuación en una placa de vidrio (diámetro 30 cm) con un espesor de capa uniforme y se acondicionó durante 30 min a 23°C y a una humedad relativa del ambiente del 50% en un armario climatizado. El valor del pH de la muestra secada y acondicionada ascendió a 8,6.

30 **Ejemplo 1**

Como ácido silícico de partida se utilizó Sipernat<sup>®</sup> 2200 de la razón social Evonik Degussa GmbH con un tamaño medio de partículas d<sub>50</sub> de 358 µm y un contenido en agua (humedad) de 5,0% en peso y se endureció según el procedimiento general arriba descrito.

35 Las propiedades físico-químicas del ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención según el Ejemplo 1 se recogen en la siguiente Tabla 2.

**Ejemplos Comparativos**

40 La Tabla 2 contiene datos sobre las propiedades físico-químicas de ácidos silícicos comparativos del estado conocido de la técnica. El Ejemplo Comparativo 1 corresponde al ácido silícico de partida del Ejemplo 1, Sipernat<sup>®</sup> 2200 de la razón social Evonik Degussa GmbH, el cual está disponible en el comercio como ácido silícico con soporte. En el caso del Ejemplo Comparativo 2 se trata de Tixosil 38 X<sup>®</sup> de la razón social Rhodia Chimie, y en el caso del Ejemplo Comparativo 3 se trata de Hubersil 5170<sup>®</sup> de la razón social Huber.

Tabla 2:

Ejemplo	DBP (anhidro) [g/(100 g)]	d <sub>50</sub> después de ultrasonidos durante 1 min a 25 vatios [µm]	Proporción de partículas < 200 µm después de ultrasonidos durante 1 min a 25 vatios [% vol]
Ejemplo 1	228	289,6	22
Ejemplo Comparativo 1	253	33,6	93
Ejemplo Comparativo 2	264	174,7	58
Ejemplo Comparativo 3	204	303	20

50 La Tabla 2 muestra que los ácidos silícicos de precipitación sometidos a ensayo en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 presentan ciertamente una capacidad de absorción suficiente, pero presentan proporciones demasiado grandes

5 de partículas finas. El diámetro medio  $d_{50}$  después de sollicitación mecánica (simulada mediante la incorporación de ultrasonidos) es mucho menor que en el caso del ácido silícico de precipitación endurecido de acuerdo con la invención. Análogamente, la proporción de partículas  $< 200 \mu\text{m}$  en comparación con el ácido silícico de precipitación de acuerdo con la invención es mucho más elevada, es decir, los ácidos silícicos comparativos conducen durante la preparación de absorbentes, a adherencias en la amasadora y a una formación incrementada de polvo. El ácido silícico comparativo 3 es ciertamente duro, pero tiene el inconveniente de que presenta una capacidad de absorción demasiado escasa.

10 El efecto del endurecimiento resulta particularmente claro en la comparación del Ejemplo 1 de acuerdo con la invención con el Ejemplo Comparativo 1. El ácido silícico de precipitación no endurecido del Ejemplo Comparativo 1 presenta, después de sollicitación mecánica, un valor  $d_{50}$  aprox. 88% menor en comparación con el Ejemplo 1. La proporción de partículas  $< 200 \mu\text{m}$  después de sollicitación mecánica del ácido silícico de precipitación no endurecido del Ejemplo Comparativo 1 es, por el contrario, más de 4 veces superior que el del Ejemplo 1. Esto confirma que los ácidos silícicos de precipitación de acuerdo con la invención son claramente más duros que los  
15 ácidos silícicos con soporte empleados comercialmente hasta ahora de manera habitual

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Ácido silícico de precipitación con
- una absorción de DBP (anhidro) de 210 a 270 g/100 g
  - un valor  $d_{50}$  después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min de 220 a 400  $\mu\text{m}$
  - una proporción de partículas menores que 200  $\mu\text{m}$  después de tratamiento durante 1 min con ultrasonidos menor que 35% en vol.
- 2.- Ácido silícico de precipitación según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta un valor del pH en el intervalo de 5,5 a 9,5 y/o un valor  $d_{50}$  después de ultrasonidos durante 1 min de 270 a 360  $\mu\text{m}$  y/o una proporción de partículas menores que 200  $\mu\text{m}$  después de tratamiento con ultrasonidos durante 1 min de 1 - 30% en vol. y/o porque presenta forma una forma de partícula aproximadamente esférica.
- 3.- Procedimiento para la preparación de ácidos silícicos precipitados, que comprende las etapas
- a) habilitar un ácido silícico de precipitación con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  sin tratamiento con ultrasonidos de 230 a 600  $\mu\text{m}$  y un contenido en humedad de 2 a 70% en peso
  - b) poner en contacto el ácido silícico de la etapa a) con al menos una sustancia de carácter básico o al menos una disolución de al menos una sustancia de carácter básico durante 1 min hasta 72 h
  - c) secar el ácido silícico de precipitación tratado con la base.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el ácido silícico de precipitación empleado en la etapa a) presenta una absorción de DBP (anhidro) de 210 a 350 g/100 g.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado por que el ácido silícico de precipitación empleado en la etapa a) fue sometido a al menos una etapa de secado antes de llevar a cabo la etapa a), llevándose a cabo en al menos una etapa de secado en torre de pulverización, o por que el ácido silícico de precipitación utilizado en la etapa a) se puso en contacto con agua antes de llevar a cabo la etapa a), con el fin de presentar un contenido en agua de 2 a 70% en peso.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que como base en la etapa b) se utiliza una base gaseosa a 23°C y a la presión atmosférica, elegida del grupo que se compone de alquilaminas gaseosas y amoníaco.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el valor del pH del ácido silícico de precipitación después de la puesta en contacto con la base gaseosa se encuentra en el intervalo de 8 a 12.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizado por que el secado en la etapa c) tiene lugar mediante la expulsión del agua y de la base por medio de al menos un gas/vapor, elegido del grupo consistente en aire, vapor de agua, gases nobles o mezclas de los gases y/o vapores precedentemente mencionados, en donde el gas/el vapor presenta preferiblemente una temperatura mayor que o igual a 20 °C, o por medio de un secador en vacío o por medio de secadores neumáticos, secadores de pisos, desecadores continuos, secadores con tambor rotatorio o armario de secado.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el secado en la etapa c) tiene lugar mediante secadores neumáticos, secadores de pisos, desecadores continuos, secadores con tambor rotatorio o armario de secado, y por que entre las etapas b) y c) o después de la etapa c) se ajusta el valor del pH del ácido silícico de precipitación a pH 5,5 hasta 8,0 mediante la puesta en contacto con un agente acidificante.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que la base en la etapa b) se elige del grupo de disoluciones de hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, óxidos de metales alcalinos, óxidos de metales alcalinotérreos, amoníaco, carbonatos, bicarbonatos y aminas.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la puesta en contacto del ácido silícico de precipitación con la disolución de base en la etapa b) tiene lugar mediante rociado de la disolución de base sobre el ácido silícico de precipitación, mediante adición por goteo de la disolución de base sobre el ácido silícico de precipitación o mediante incorporación con agitación o bien incorporación por mezclado del ácido silícico de precipitación en la disolución de base o mediante la preparación de una suspensión o bien dispersión del ácido

silícico de precipitación en la disolución de base.

5 12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el valor del pH del ácido silícico de precipitación después de la puesta en contacto con la disolución de base se encuentra en el intervalo de 8 a 12, y/o por que entre las etapas b) y c) o después de la etapa c) se ajusta el valor del pH del ácido silícico de precipitación a pH 5 a 9 mediante la puesta en contacto con un agente acidificante.

10 13.- Uso de los ácidos silícicos de precipitación según una de las reivindicaciones 1 ó 2, para la preparación de absorbentes.

14.- Absorbentes que comprenden al menos uno de los ácidos silícicos de precipitación según una de las reivindicaciones 1 ó 2, preferiblemente con un contenido en sustancia absorbida en los absorbentes que se encuentra entre 5 ml/100 g de ácido silícico de precipitación y 230 ml/100 g de ácido silícico de precipitación.

15 15.- Absorbente según la reivindicación 14, caracterizado por que al menos una sustancia a absorber se elige del grupo consistente en ácido fórmico, ácido propiónico, ácido láctico, ácido fosfórico, disolución de cloruro de colina, vitamina E-acetato y derivados de vitamina E, extractos vegetales tales como, por ejemplo, extracto de tagetes, resinas de melamina y aditivos de barnices, está absorbida sobre el ácido silícico de precipitación.