

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 268**

51 Int. Cl.:

C09C 1/30	(2006.01)
B01J 20/10	(2006.01)
B01J 20/22	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)
B01J 20/30	(2006.01)
B01J 20/32	(2006.01)
C01B 33/18	(2006.01)
C01B 32/05	(2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2013 PCT/EP2013/062166**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001088**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2013 E 13728389 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2867310**

54 Título: **Ácido silícico granulado, funcionalizado, procedimiento para su producción y su empleo**

30 Prioridad:

28.06.2012 DE 102012211121

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

05.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DREXEL, CLAUS-PETER;
MEYER, JÜRGEN y
HEINDL, FRANK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 671 268 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

Ácido silícico granulado, funcionalizado, procedimiento para su producción y su empleo

La presente invención se refiere a ácidos silícicos granulados, funcionalizados, a su producción y a su empleo.

5 En muchos campos de aplicación, como por ejemplo en el sector de productos para la protección fitosanitaria, en productos activos farmacéuticos, en la producción de piensos y aditivos a piensos o en la industria de productos alimenticios se emplean materiales soporte, por ejemplo para transformar productos activos líquidos o resinosos en una forma fluida y estable al almacenaje. Esto se describe, por ejemplo, en el documento WO 2011/117100.

10 Un requisito esencial en el material soporte es una absorbencia suficientemente elevada, de modo que se debe emplear la menor cantidad posible de material soporte. Por lo tanto, una serie de publicaciones, como por ejemplo el documento DE 102006002765, se ocupan de procedimientos para el aumento del contenido en material absorbido sobre el material soporte. No obstante, estos procedimientos son muy caros de realizar y no se han impuesto a escala industrial hasta la fecha.

15 Otro requisito en el material soporte consiste en que los absorbatos presenten una buena fluidez y, por lo tanto, una buena elaborabilidad. Además, los ácidos silícicos deben desprender la menor cantidad posible de polvo en el transporte, trasvase y en la producción de absorbatos. Por lo tanto, para la mejora de la fluidez, por ejemplo en el documento EP 0984772 A1 y el documento EP 0966207 A1 se propone emplear ácidos silícicos microgranulados con forma aproximadamente esférica y con un tamaño medio de partícula de más de 150 μm como material soporte. Si bien los absorbatos obtenidos de este modo presentan una fluidez mejorada, las propiedades de elaboración de ácidos silícicos no son óptimas.

20 Por los documentos DE 10163179 A1, EP 1700824 A1 y EP 0725037 A1 son conocidos ácidos silícicos granulados, cuyas superficies están modificadas, por ejemplo por medio de organosilanos, para el aumento de la afinidad.

25 En el ámbito de la catálisis en lecho fijo se añaden otros requisitos en el material soporte. De este modo se debe asegurar, por ejemplo, que se llegue a pérdidas de presión lo menores posible en el espacio de reacción en el caso de reacciones en reactores de lecho fijo, en los que los reactivos atraviesan un espacio de reacción relleno con materiales soporte cargados, sobre los que se aplica un catalizador. En reacciones en las que se suspende un material soporte cargado con catalizador en un medio de reacción, el material soporte se debe poder separar fácilmente al final de la reacción. Finalmente, las reacciones en un reactor de lecho fluidizado exigen que los materiales soporte cargados se puedan fluidizar convenientemente en el mismo. Por consiguiente, según parece, diferentes tipos de reactor plantean requisitos completamente diferentes en los soportes cargados y, por consiguiente, también en el material soporte. Para cumplir estos requisitos, en el documento WO 2011/117100 se describen ácidos silícicos granulados con un volumen de poro de Hg ($< 4 \mu\text{m}$) de más de 0,90 ml/g, un valor $d_{Q3=10\%}$ de más de 400 μm , simultáneamente con un valor $d_{Q3=90\%}$ de menos de 3000 μm y una proporción de valor d_{50} sin acción de ultrasonidos respecto al valor d_{50} después de 3 min de acción de ultrasonidos de $< 4,00$, efectuándose la medición en una fracción de partículas de 400 a 500 μm . No obstante, estos catalizadores tienen el inconveniente de que algunos componentes activos catalíticamente, como por ejemplo enzimas o biocatalizadores, se unen apenas insuficientemente a la superficie de ácido silícico, y se pueden desorber de nuevo muy rápidamente.

40 Por el documento EP 1357156 A2 son conocidas cargas oxídicas o silicáticas modificadas con silano, con una fracción de perlas menor que 75 μm de menos de un 15 % en peso y un valor medio de tamaño de partícula entre 130 y 500 μm . Además, por el documento US 20060084746 son conocidos óxidos hidrófobos inorgánicos seleccionados a partir del grupo constituido por ácidos silícicos amorfos precipitados, óxido de aluminio y mezclas de tales óxidos inorgánicos, siendo el contenido en hidroxilo 2-15 OH/nm², el contenido en carbono un 0,1 a un 6 % en peso, la humectabilidad de metanol un 15 a un 45 % y la zona blanca estándar menos de un 0,4 %.

Es tarea de la presente invención poner a disposición ácidos silícicos que presentan un comportamiento de desorción mejorado, a modo de ejemplo de enzimas.

45 Es objeto de la invención un ácido silícico granulado, funcional, que está caracterizado por que

- el volumen de poro de Hg ($< 4 \mu\text{m}$) es más de 0,80 ml/g, preferentemente más de 0,85 ml/g, de modo especialmente preferente más de 0,90 ml/g, de modo muy especialmente preferente más de 0,95 ml/g, en particular preferentemente más de 1,00 ml/g,

- el valor $d_{Q3=10\%}$ es más de 400 μm ,
- el valor $d_{Q3=90\%}$ es menos de 3000 μm ,
- la proporción del valor d_{50} sin acción de ultrasonidos respecto al valor d_{50} después de 3 min de acción de ultrasonidos es menor que 4,00, preferentemente menor que 3,00, de modo especialmente preferente menor que 2,60, de modo muy especialmente menor que 2,10 y en especial preferentemente menor que 1,60, efectuándose la medición en una fracción de partículas de 400 a 500 μm con el aparato de difracción de láser LS 230 de la firma Beckman Coulter, intervalo de medición 0,04-2000 μm y módulo de líquido Small Volume Module Plus, 120 ml de la firma Beckman Coulter con dedo ultrasónico integrado, procesador ultrasónico Vibra Cell VCX 130 de la firma Sonics con conversor ultrasónico CV 181 y punta ultrasónica de 6 mm en el caso de un 100 % de amplitud en una mezcla de etanol/agua, proporción volumétrica 1 : 1, y
- el contenido en C es un 1,0-15,0 % en peso, preferentemente un 2,0-14,0 % en peso, de modo especialmente preferente un 3,0-12,0 % en peso, y conteniendo éste los grupos funcionales $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $(\text{R}'')_x\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ o $(\text{R}'')_x\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, con
 $m = 0, 1 - 20$,
 $\text{R}' = -\text{NH}_2, -\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2, -\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2, -\text{NH-CO-N-CO}(\text{CH}_2)_5, -\text{NH-COO-CH}_3, -\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3, -\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3, -\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ o $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,
 $\text{R}'' = \text{alquilo, cicloalquilo}$,
 $x = 1 \text{ o } 2$.

Los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención pueden tener un valor de pH de 5,0 a 11,0.

- 20 Una porosidad suficientemente elevada garantiza que los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención posee un volumen de poros suficiente en el intervalo de meso- y/o macroporos y, por consiguiente, la enzima es convenientemente accesible para los reactivos, y simultáneamente se requiere la menor cantidad posible de material soporte para la producción de las formulaciones según la invención.

- 25 Además, los ácidos silícicos granulados funcionalizados, preferentes según la invención, presentan un volumen de poro de Hg ($< 4 \mu\text{m}$) de 0,81 a 1,50 ml/g, de modo especialmente preferente de 0,81 ml/g a 1,40 ml/g, de modo muy especialmente preferente de 0,81 ml/g a 1,30 ml/g, auf.

- 30 Otra posible propiedad esencial de los ácidos silícidos granulados funcionalizados según la invención es su dureza. Si la porosidad es elevada, es posible que ya no se garantice la estabilidad mecánica y se pueda llegar a una formación elevada de fracción fina en el caso de carga mecánica de ácido silícico, o bien de las formulaciones producidas con el mismo. Las cargas mecánicas en el envasado y el transporte de ácido silícico, en la producción de formulaciones, así como en el empleo de los materiales soporte cargados, se simulan mediante acción de ondas ultrasónicas sobre el ácido silícico suspendido en agua durante 3 min. La proporción del valor d_{50} sin acción de ultrasonidos respecto al valor d_{50} después de 3 min de acción de ultrasonidos indica cuanto se ha reducido el valor d_{50} mediante la carga mecánica. Cuanto más duro es el ácido silícico, tanto menor es la diferencia entre el valor d_{50U} tras acción de ultrasonidos y el valor d_{50} sin acción de ultrasonidos, es decir, en el caso ideal, la proporción del valor d_{50} sin acción de ultrasonidos respecto al valor d_{50U} después de 3 min de acción de ultrasonidos sería igual a 1,00. A pesar de su gran tamaño medio de partícula, los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención presentan una dureza muy elevada. La proporción del valor d_{50U} sin acción de ultrasonidos respecto al valor d_{50} después de 3 min de acción de ultrasonidos puede ser preferentemente 1,00 a 3,00, de modo especialmente preferente 1,00 a 2,60, de modo muy especialmente preferente 1,00 a 2,10, de modo muy especialmente preferente 1,00 a 1,60. En este caso, la medición se efectúa en una fracción de partículas de 400 μm - 500 μm con el aparato de difracción de láser LS 230 de la firma Beckman Coulter, intervalo de medición 0,04-2000 μm y un módulo de líquido Small Volume Module Plus, 120 ml de la firma Beckman Coulter con dedo ultrasónico integrado, procesador ultrasónico Vibra Cell VCX 130 de la firma Sonics con CV 181 y punta ultrasónica de 6 mm en el caso de un 100 % de amplitud en una mezcla de etanol/agua, proporción volumétrica 1:1.

La distribución de tamaños de partícula – caracterizada a través del valor $d_{Q3=10\%}$ y el valor $d_{Q3=90\%}$ - es importante para asegurar buenas propiedades de circulación en reactores de lecho fijo, o bien buenas propiedades de fluidización en reactores de lecho turbulento. Partículas demasiado grandes presentan superficie específica insuficiente para la reacción, disolución y difusión. Partículas demasiado reducidas reducen a su vez la resistencia a

la circulación. Por lo tanto, los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención presentan un valor $d_{Q3=10\%} > 400 \mu\text{m}$ y un valor $d_{Q3=90\%} < 3000 \mu\text{m}$.

Los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención pueden presentar preferentemente un contenido en C de 1,0-9,0, preferentemente 1,0-7,5, de modo especialmente preferente 2,0-7,5.

5 Los grupos funcionales pueden estar unidos al ácido silícico a través de enlaces Si-O-Si:

$(-O-)_3\text{Si}[(\text{CH}_2)_m\text{-R}']$, $(-O-)_3\text{Si}[(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m\text{-R}']]$, $(-O-)_3\text{Si}[(\text{CH}_2)_m\text{-R}']$ o $(-O-)_3\text{Si}[(\text{R}'')_x\text{Si}[(\text{CH}_2)_m\text{-R}']]$.

El ácido silícico granulado, funcionalizado, puede ser un ácido silícico pirógeno o precipitado.

Otro objeto de la invención es un primer procedimiento para la producción de los ácidos silícicos granulados según la invención que comprende los pasos

- 10 a) puesta a disposición de un ácido silícico precipitado o pirógeno con un tamaño medio de partícula d_{50} sin tratamiento ultrasónico de 0,1 a 350 μm , preferentemente una superficie BET de 30 a 800 m^2/g , y preferentemente un índice de DBP de 140 a 400 $\text{g}/100\text{g}$,
- b) humectación del ácido silícico del paso a) a una pérdida por secado de un 30-80 % en peso,
- 15 c) conformación de ácidos silícicos del paso b) mediante extrusión, granulación, compactación o tableteado,
- d) secado del cuerpo moldeado de ácido silícico en un agregado de secado,
- e) granulación por tamizado o tamizado con un tamaño de tamiz de 3000 μm y tamizado de la fracción fina con una anchura de malla de tamiz de 400 μm , y
- f) reacción de los granulados del paso e) con un agente de modificación de superficies,

20 empleándose como agente de modificación de superficies al menos uno de los siguientes organosilanos o mezclas de organosilanos

a) organosilanos de la fórmula $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$,

b) organosilanos de la fórmula $(\text{R}'')_x(\text{RO})_{(3-x)}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$,

c) organosilanos halogenados de la fórmula $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ o

25 d) organosilanos halogenados de la fórmula $(\text{R}'')_x\text{X}_{(3-x)}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$,

con

R = alquilo, preferentemente metilo, etilo o propilo,

R' = $-\text{NH}_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, $-\text{NH-CO-N-CO}(\text{CH}_2)_5$, $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ o $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,

30 R'' = alquilo, cicloalquilo,

X = Cl o Br,

x = 1 o 2,

m = 0, 1 - 20.

35 Los ácidos silícicos precipitados o pirógenos del paso a) pueden estar desecados y, en caso dado, molturados. Alternativamente al primer procedimiento según la invención descrito anteriormente, también se puede emplear una

torta de filtración hidratada, con una pérdida por secado de un 30-80 % en peso como material de partida para el paso a).

Otro objeto de la invención es un segundo procedimiento para la producción de los ácidos silícicos granulados según la invención, que comprende los pasos

- 5 i) puesta a disposición de un ácido silícico precipitado o pirógeno con una pérdida por secado de < 30 % en peso y con un tamaño medio de partícula d_{50} sin tratamiento por ultrasonidos de 0,1 a 350 μm , preferentemente una superficie según BET de 30 a 800 m^2/g y preferentemente un índice DBP de 140 a 400 $\text{g}/100\text{g}$;
- 10 ii) conformación de ácidos silícicos del paso i) mediante compactación en seco, preferentemente entre dos cilindros giratorios, a una presión de contacto específica de 0,5 kN/cm de anchura de cilindro a 12 kN/cm de anchura de cilindro para dar cubiertas,
- iii) granulación por tamizado o tamizado de las cubiertas en un tamaño de tamiz de 3000 μm y tamizado de la fracción fina con una anchura de malla de tamiz de 400 μm , y
- 15 iv) reacción de los granulados del paso iii) con un agente de modificación de superficies, empleándose como agente de modificación de superficies al menos uno de los siguientes organosilanos o mezclas de organosilanos
- a) organosilanos de la fórmula $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$,
- b) organosilanos de la fórmula $(\text{R}'')_x(\text{RO})_{(3-x)}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$,
- 20 c) organosilanos halogenados de la fórmula $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ o
- d) organosilanos halogenados de la fórmula $(\text{R}'')_x\text{X}_{(3-x)}\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$,

con

R = alquilo, preferentemente metilo, etilo o propilo,

R' = $-\text{NH}_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, $-\text{NH-CO-N-CO}(\text{CH}_2)_5$, $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ o $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,

25 R'' = alquilo, cicloalquilo,

X = Cl o Br,

x = 1 o 2,

m = 0, 1 - 20.

El ácido silícico precipitado o pirógeno del paso i) puede estar desecado y, en caso dado, molturado.

30 En todos los procedimientos descritos anteriormente según la invención se puede aumentar ulteriormente la dureza de las partículas sometiéndose éstas a un tratamiento con vapor de agua a temperatura elevada, como por ejemplo 70°C a 400°C. A continuación puede ser necesario eventualmente un paso de secado ulterior.

35 Además se puede aumentar la dureza de las partículas poniéndose éstas en contacto con una sustancia alcalina durante un cierto tiempo, para aumentar el valor de pH de las partículas. El procedimiento se describe en el documento DE 102008035867 A1.

Además se puede aumentar la dureza de las partículas calcinándose las partículas del paso de procedimiento e) o iii) a una temperatura elevada, preferentemente entre 700°C y 1200°C, durante un cierto tiempo, preferentemente < 1 h.

40 Los pasos de procedimiento descritos anteriormente para el endurecimiento de las partículas se pueden llevar a cabo antes o después del paso de procedimiento de granulación por tamizado y filtración.

Los pasos de procedimiento de humectación (b) y/o granulación (c) del primer procedimiento según la invención se pueden llevar a cabo en un mezclador intensivo de funcionamiento rápido (mezclador intensivo), amasador,

compactador, granulador de plato y/o prensa de matriz perforada. Alternativamente, tras la humectación sigue una extrusión o se puede extrusionar directamente una torta de filtración hidratada. A continuación, los cuerpos moldeados extrusionados se pueden modificar en su forma geométrica por medio de procedimientos apropiados (por ejemplo esferonizador de la firma Caleva).

5 El paso de procedimiento de secado (d) del primer procedimiento según la invención se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, en armarios de secado, secadores de lecho turbulento, secadores de banda o similares. Si es necesario, los cuerpos moldeados desecados se pueden ajustar a continuación a la correspondiente fracción de tamaños de partícula mediante procedimientos adicionales, como por ejemplo tamizado o granulación por tamizado a un tamaño de tamizado de 3000 µm y tamizado de la fracción fina con una anchura de malla de tamizado de 400 µm.

10 El paso de conformación (ii) del segundo procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente en un compactador, por ejemplo en un aparato de la firma Hosokawa Bepex GmbH, como Bepex L200/50, o de la firma Alexanderwerk AG.

15 El paso de granulación (e, o bien iii) de ambos procedimientos según la invención se lleva a cabo preferentemente en aparatos como un molino de tamizado de la firma Frewitt o de la firma Hosokawa Bepex GmbH. El tamizado se puede efectuar por medio de todas las técnicas conocidas, preferentemente por medio de un tamiz vibratorio de firmas como Vibra, Engelsmann o Allgeier. Se pueden llevar a cabo varios tamizados o varios pasos de tamizado.

20 La reacción de los granulados en el paso f), o bien iv), se puede llevar a cabo pulverizándose los ácidos silícicos, en caso dado primeramente con agua, y a continuación con el agente de modificación de superficies. El agua empleada puede ser acidificada con un ácido, por ejemplo ácido clorhídrico, hasta un valor de pH de 7 a 1, o el agua empleada puede ser alcalinizada con un hidróxido hasta un valor de pH 7-14. Si se emplean varios agentes de modificación de superficies, éstos se pueden aplicar conjuntamente, aunque por separado, sucesivamente o como mezcla. El agente o los agentes de modificación de superficies pueden estar disueltos en disolventes apropiados. Una vez concluida la pulverización se puede mezclar adicionalmente 5 a 30 min más. La mezcla se puede tratar térmicamente a continuación a una temperatura de 20 a 400°C durante un intervalo de tiempo de 0,1 a 6 h. El tratamiento térmico se puede efectuar bajo gas de protección, como por ejemplo nitrógeno. El tratamiento térmico se puede efectuar también en varias etapas a diferentes temperaturas. La aplicación del agente o de los agentes de modificación de superficies y el tratamiento térmico se pueden efectuar en un agregado apropiado o por separado en diferentes agregados apropiados. La aplicación del agente o de los agentes de modificación de superficies se puede efectuar con toberas monarias, binarias o ultrasónicas. La modificación de superficies se puede llevar a cabo en mezcladores calentables y secadores con dispositivos de pulverización, de manera continua o discontinua. Pueden ser dispositivos apropiados, por ejemplo, mezcladores de reja, secadores de platos, lecho turbulento o fluidizado. Como agentes de modificación de superficies se pueden emplear preferentemente aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano o 3-aminopropilmetildietoxisilano. De modo especialmente preferente, como agentes de modificación de superficies se pueden emplear aminopropiltrimetoxisilano o aminopropiltrimetoxisilano.

40 Para aplicaciones como soporte existe una serie de ácidos silícicos en el mercado, que se pueden emplear en el procedimiento según la invención. Son ejemplos de éstos los ácidos silícicos SIPERNAT® 50, SIPERNAT® 50S, SIPERNAT® 500LS, SIPERNAT® 22, SIPERNAT® 22S, SIPERNAT® 22 LS y SIPERNAT® 33 de la firma Evonik Industries. Aun siendo desarrollados especialmente para aplicaciones como soporte, estos ácidos silícicos en sí mismos no son apropiados, o son insuficientemente apropiados para su empleo como material soporte. El motivo de ello – especialmente en el caso de partículas desecadas por pulverización, desecadas por torre de toberas y molidas – es su tamaño de partícula reducido, que puede conducir a un aumento de presión no deseado en el reactor, como se explica anteriormente, y la ausencia de grupos funcionales para el enlace químico o físico. Mediante el procedimiento según la invención se efectúa una compactación de estos ácidos silícicos, controlándose el tamaño de partícula y la resistencia de las partículas generadas de este modo mediante el procedimiento según la invención de tal manera que se obtienen partículas con una distribución de tamaños de partícula y una dureza óptimas, que presentan una baja resistencia a la circulación en el reactor, o bien se pueden separar fácilmente por filtración a partir de suspensiones.

50 Además de los ácidos silícicos ya citados, en el paso a) del primer procedimiento según la invención se pueden emplear, a modo de ejemplo, los ácidos silícicos SIPERNAT® 2200, Aerosil® 200 de la firma Evonik Industries, Tixosil® 38 A a X de la firma Rhodia Chemie, HiSil® SC 60 y HiSil® SC 72 de la firma PPG, Hubersil® 5170 de la firma Huber, así como los ácidos silícicos dados a conocer en las patentes europeas EP 0984772 A1, EP 0966207 A1 y EP 0937755 A1.

Los ácidos silícicos empleados en el procedimiento según la invención pueden presentar

1. un tamaño medio de partícula d_{50} sin tratamiento ultrasónico de 0,1 a 350 μm , preferentemente de 0,1 a 200 μm , de modo especialmente preferente de 0,1 a 150 μm , y de modo muy especialmente preferente de 1 a 50 μm ,
- 5 2. una superficie según BET de 30 a 800 m^2/g , preferentemente de 40 a 700 m^2/g , de modo especialmente preferente de 50 a 600 m^2/g , de modo muy especialmente preferente de 150 a 550 m^2/g ,
3. un índice DBP de 140 a 400 $\text{g}/(100\text{g})$, preferentemente de 140 a 350 $\text{g}/(100\text{g})$, de modo especialmente preferente de 190 a 350 $\text{g}/(100\text{g})$, de modo muy especialmente preferente de 290 a 350 $\text{g}/(100\text{g})$.

El primer procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente en un mezclador, amasador o compactador (de manera opcional con extrusora postconectada) y secador postconectado, granulador de tamizado y tamiz. A modo de ejemplo, en primer lugar se puede ocupar con líquido los ácidos silícicos dispuestos, por ejemplo en una instalación de la firma Eirich GmbH (en tanto no se empleen directamente tortas de filtración), a continuación comprimir, o bien compactar, después extrusionar y secar. Del mismo modo, el ácido silícico ocupado con líquido y comprimido, o bien compactado, se puede secar, seguidamente se puede llevar una granulación por tamizado y después tamizar a la fracción de grano deseada.

15 La dureza de las partículas soporte finales se puede controlar mediante la medida de compresión, o bien compactado del ácido silícico de partida. Por regla general, el compactado se puede efectuar mediante la adición de agua con introducción simultánea de energía de cizallamiento. Además, también se pueden añadir disoluciones acuosas, como disoluciones de celulosa o aceites, que sean apropiadas para actuar como agentes aglutinantes entre las partículas. Respecto a una densidad de 1,00 g/mL , el líquido se puede añadir preferentemente en
 20 proporciones de un 50 a un 90 % en peso, de modo especialmente preferente en proporciones de un 60 a un 90 % en peso, y de modo muy especialmente preferente de un 65 a un 90 % en peso. Por lo demás, durante la compactación se puede añadir un producto sólido, que sea apropiado para actuar como agente aglutinante entre las partículas, como por ejemplo celulosa, ceras o polímeros o monómeros, que se polimerizan a continuación. El producto sólido se puede añadir en proporciones de un 0,1 a un 50 % en peso, preferentemente en proporciones de
 25 un 0,5 a un 15 % en peso, de modo especialmente preferente en proporciones entre un 0,5 y un 8 % en peso.

En una forma de realización preferente, los materiales soporte se pueden comprimir, o bien compactar sin la alimentación de agentes aglutinantes (paso c), o bien ii).

La compactación se puede llevar a cabo preferentemente a una temperatura de 10°C a 90°C, de modo especialmente preferente de 10°C a 70°C.

30 La conformación en el primer procedimiento según la invención se puede efectuar preferentemente de modo que el ácido silícico de partida se compacta intensivamente en la unidad de mezcla, con ayuda del líquido añadido, hasta que se produce la salida de líquido parcial y comienza la granulación de partículas. Los granulados obtenidos de este modo (granulados crudos) se pueden homogeneizar en su tamaño de partícula mediante un paso de extrusión, y secar a continuación. Por lo demás, los granulados crudos húmedos, en el caso de supresión del paso de
 35 extrusión, se pueden secar también directamente y hacer pasar, a modo de ejemplo, a través de un tamiz con un tamaño característico de 3000 μm , desmenuzándose las partículas que son mayores que el tamaño de tamiz característico. La filtración se efectúa preferentemente en aparatos como un molino de tamizado de la firma Frewitt o de la firma Hosokawa Bepex GmbH. Las partículas que son mayores que el tamaño característico que el tamiz filtrante pueden llevar a sedimentaciones de las formulaciones no deseadas en el caso de empleo de los materiales soporte según la invención en el campo de la catálisis en suspensión, y tienen por consecuencia tiempos de
 40 difusión, o bien reacción largos. Además es ventajoso que se separen todas las fracciones de tamizado menores que 400 μm . Como se ha descrito anteriormente, estas partículas reducidas influyen negativamente sobre la resistencia a la circulación de partículas y conducen a pérdidas de presión en reactores de lecho fijo.

El tamizado se puede efectuar por medio de todas las técnicas conocidas, preferentemente por medio de un tamiz vibratorio de firmas como Vibra, Engelsmann o Allgeier. Se pueden llevar a cabo varios tamizados o varios pasos de tamizado.

En el segundo procedimiento según la invención, la compactación de ácido silícico se lleva a cabo preferentemente en un compactador en seco con granulador de tamizado postconectado y tamiz. El ácido silícico dispuesto se puede compactar, por ejemplo, en una instalación de la firma Hosokawa Bepex GmbH, como Bepex L200/50, o de la firma Alexanderwerk AG, y el material compactado se puede granular por tamizado y fraccionar a la fracción de grano deseada.

En el paso ii) del segundo procedimiento según la invención, el ácido silícico de partida anhidro se compacta, es decir, se comprime para dar una cubierta, que presenta un tamaño de partícula y una dureza optimizadas para la aplicación según la invención. En este caso, la dureza se puede controlar mediante la presión con la que se compactan los ácidos silícicos iniciales. La compactación se efectúa preferentemente a una presión de contacto de 0,5 a 15 kN/cm de anchura de cilindro, de modo especialmente preferente de 3 a 12 kN/cm de anchura de cilindro, y de modo muy especialmente preferente de 6 a 10 kN/cm, y a una temperatura de 10°C a 90°C, de modo especialmente preferente de 10°C a 70°C. Además, durante la compactación se puede añadir un líquido, preferentemente agua, disoluciones acuosas, como disoluciones de celulosa o aceites, que sean apropiados para actuar como agente aglutinante entre las partículas. El líquido se puede añadir preferentemente en proporciones de un 1 a un 30 % en peso, de modo especialmente preferente en proporciones de un 1 a un 20 % en peso, y de modo muy especialmente preferente en proporciones de un 3 a un 15 % en peso. Por lo demás, durante la compactación se puede añadir un producto sólido que sea apropiado como agente aglutinante entre las partículas, como por ejemplo celulosa, ceras o polímeros o monómeros, que se polimerizan a continuación. El producto sólido se añade en proporciones de un 0,1 a un 50 % en peso, preferentemente en proporciones de un 0,5 a un 15 % en peso, de modo especialmente preferente en proporciones de un 0,5 a un 8 % en peso.

Esta compactación en seco se puede efectuar preferentemente de modo que el ácido silícico de partida anhidro se preme en una unidad de compactación entre dos cilindros giratorios, presentando al menos un cilindro, de modo especialmente preferente, huecos como acanaladuras, cavidades o almohadillas, cuyas dimensiones características son mayores que las de la partícula a generar. Los cilindros pueden presentar realización recta o cóncava. Una realización más especialmente preferente consiste en emplear al menos un cilindro de rueda dentada perforado. Además, puede ser ventajoso que al menos un cilindro esté configurado de modo que en la superficie del cilindro se puede generar un vacío, a través del cual el ácido silícico a compactar se succiona en el cilindro. La alimentación de ácido silícico a la unidad de compactación se puede efectuar por medio de todos los medios de transporte conocidos por el especialista, como por ejemplo hélices transportadoras, hélices dobles, etc.

Tras la compactación, las cubiertas obtenidas se hacen pasar a través de un tamiz con un tamaño característico de 3000 µm, desmenuzándose las partículas que son mayores que el tamaño de tamizado característico. La filtración se efectúa preferentemente en instalaciones como un molino de tamizado de la firma Frewitt o de la firma Hosokawa Bepex GmbH. Las partículas, que son mayores que el tamaño característico del tamiz filtrante, pueden conducir a sedimentaciones de las formulaciones no deseadas en el caso de empleo de los materiales soporte según la invención en el campo de la catálisis en suspensión, y tienen por consecuencia tiempos de difusión, o bien reacción largos. Además se separa la fracción de tamizado menor que 400 µm. Como se ha descrito anteriormente, estas partículas reducidas influyen negativamente sobre la resistencia a la circulación de una carga de partículas y conducen a pérdidas de presión en reactores de lecho fijo.

El posible tratamiento con vapor de agua en los granulados desecados acabados se puede efectuar en todas las instalaciones apropiadas a tal efecto, éstas son, por ejemplo, secadores de banda, secadores de tubo giratorio, armarios secadores, secadores de lecho turbulento, etc. Los granulados se pueden exponer a una temperatura de 70°C-400°C, preferentemente 80°C - 300°C, de modo especialmente preferente 90°C - 200°C, y de modo muy especialmente preferente 106°C - 180°C. El tiempo de residencia a esta temperatura puede ascender hasta a 16 h, preferentemente hasta 12 h, de modo especialmente preferente hasta 8 h, de modo muy especialmente preferente hasta 4 h.

La posible calcinación de las partículas se puede efectuar en diversas instalaciones, como por ejemplo hornos de calcinación, calcinadores de banda o tubo giratorio, en calcinadores flash o de lecho turbulento. En este caso, los granulados se pueden exponer a temperaturas de 700°C - 1200°C, preferentemente 800°C - 1200°C, de modo especialmente preferente 800°C - 1100°C. El tiempo de residencia depende de la temperatura de calcinación y de la dureza de partícula deseada. El tiempo de residencia en el proceso puede ascender a 1 h, preferentemente 20 min, de modo especialmente preferente menos de 10 min.

Otro objeto de la invención es el empleo de los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención como material soporte, preferentemente para enzimas.

Finalmente, es objeto de la invención una formulación que contiene al menos un ácido silícico granulado funcionalizado según la invención y un aditivo. El aditivo de la formulación puede estar enlazado química o físicamente al ácido silícico granulado funcionalizado según la invención. Los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención se pueden emplear para la producción de formulaciones, tratándose, en el caso de los aditivos, preferentemente de agentes de endurecimiento o iniciadores, agentes de reticulación, catalizadores, productos activos y adyuvantes farmacéuticos, productos activos y adyuvantes cosméticos, agentes de limpieza y/o tratamiento, sustancias saborizantes, aromatizantes y perfumantes, piensos, o bien aditivos para piensos, como por

ejemplo aminoácidos, vitaminas, sustancias minerales, productos alimenticios, o bien aditivos para productos alimenticios, colorantes y/o pigmentos, aminoácidos, agentes oxidantes o blanqueadores, aditivos con acción microbicida, en especial fungicida o bactericida, productos químicos para la agricultura y la silvicultura, y/o un aditivo de hormigón. En este caso, en el caso del aditivo se puede tratar de un líquido acuoso o no acuoso, por ejemplo un aceite, una resina, una disolución, una dispersión, una suspensión, una emulsión, una cera, un polímero o una fusión. A continuación, el aditivo se puede llevar a cristalización, a disgregación o a reacción tratado térmicamente, temperado. Adicionalmente, los aditivos se pueden desecar antes o después.

Aditivos en el sector de piensos y aditivos para piensos comprenden, por ejemplo, vitaminas, sustancias minerales, ácidos carboxílicos, ácidos minerales, aminoácidos, grasas, aceites y aromas. De modo especialmente preferente, en este caso se trata de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico, ácido fosfónico, disolución de cloruro de colina, acetato de vitamina E y extractos vegetales, como por ejemplo extracto de tagete.

Aditivos en el sector de agricultura y silvicultura comprenden, por ejemplo, agentes fertilizantes, como por ejemplo fertilizantes que contienen nitrato y/o fosfato, agentes fitosanitarios, agentes antiparasitarios, como por ejemplo herbicidas, fungicidas o insecticidas.

Aditivos en el sector de productos cosméticos comprenden, por ejemplo, aceites, como aceites etéricos, esencias, aceites de tratamiento, aceites perfumados y aceites de silicona, productos activos antibacterianos, antivirales o fungicidas, sustancias de acción desinfectante y antimicrobiana, desodorantes, antioxidantes, sustancias de acción biológica y productos activos biógenos, vitaminas y complejos vitamínicos, enzimas y sistemas enzimáticos, como amilasas, celulasas, lipasas y proteasas, sustancias de acción cosmética, como sustancias constitutivas de cosméticos y agentes de tratamiento corporal, sustancias con acción de lavado y limpieza, sustancias como tensioactivos de todo tipo, ácidos inorgánicos y orgánicos con acción de lavado y/o limpieza, productos activos repelentes de suciedad y para la limpieza de suciedad, oxidantes y agentes blanqueadores, activadores de agentes de blanqueo, adyuvantes y coadyuvantes, aditivos antirredeposición, inhibidores de agrisado y decoloración, sustancias activas para la protección del color, sustancias y aditivos para el cuidado de la ropa, aclaradores ópticos, inhibidores de espuma, agentes de ajuste de pH y sustancias tampón de pH.

Los aditivos en el sector de productos alimenticios, o bien aditivos para productos alimenticios, comprenden, por ejemplo, aromas absorbidos, complementos alimenticios, vitaminas, sustancias minerales y aminoácidos.

Los aditivos constituidos por productos activos farmacéuticos comprenden todo tipo de productos activos farmacéuticos, como por ejemplo inhibidor de α -proteinasa, abacavir, abciximab, acarbosa, ácido acetilsalicílico, aciclovir, adenosina, albuterol, aldesleucina, alendronato, alfuzosina, alosetrona, alprazolam, alteplase, ambroxol, amifostina, amiodarona, amisulprida, amlodipina, amoxicilina, anfetamina, anfotericina, ampicilina, amprenavir, anagrelida, anastrozol, ancrod, factor antihemofílico, aprotinina, atenolol, atorvastatina, atropina, azelastina, azitromicina, azuleno, barnidipina, beclometasona, benazepril, benserazida, beraprost, betametasona, betaxolol, bezaflibrato, bicalutamida, bisabolol, bisoprolol, botulinus-toxina, brimonidina, bromazepam, bromocriptina, budesonida, bupivacaína, bupropión, buspirón, butorfanol, cabergolina, calcipotrieno, calcitonina, calcitriol, alcanfor, candesartano, candesartano cilexetilo, captopril, carbamazepina, carbidopa, carboplatino, carvedilol, cefacloro, cefadroxil, cefaxitina, cefazolina, cefdinir, cefepima, cefixima, cefmetazol, cefoperazona, cefotiam, cefoxopran, cefpodaxim, cefprozil, ceftazidim, ceftibuteno, ceftriaxona, cefuroxim, 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 differia, toxóido de differia, divalproex, dobutamina, docetaxel, dolasetrona, donepezilo, dornasa- α , dorzolamida, doxazosina, doxifluridina, doxorubicina, didrogesterona, ecabet, efavirenz, enalapril, enoxaparina, eperisona, epinastina, epirubicina, eptifibatida, eritropoyetina- α , eritropoyetina- β , etanercept, etinilestradiol, etodolac, etopósido, factor-VIII, famciclovir, famotidina, faropenem, felodipina, fenofibrato, fenoldopam, fentanilo, fexofenadina, filgrastim, finasterida, flomoxef, fluconazol, fludarabina, flunisolida, flunitrazepam, fluoxetina, flutamida, fluticasona, fluvastatina, fluvoxamin, folitropina- α , folitropina- β , formoterol, fosinopril, furosemida, gabapentina, gadodiamida, ganciclovir, gatifloxacina, gemcitabina, gestodeno, glatirámero, glibenclamid, glicepirida, glipizida, gliburida, goserelina, granisetrona, griseofulvina, antígeno de hepatitis-B, ácido hialurónico, hicosina, hidroclorotiazida, hidrocodona, hidrocortisona, hidromorfona, hidroxicloroquina, hylan G-F 20, ibuprofeno, ifosfamida, imidapril, imiglucerasa, imipenem, inmunoglobulina, indinavir, indometacina, infliximab, insulina, insulina humana, insulina lispro, insulina aspart, interferona- β , interferona- α , yodo-125, yodixanol, iohexol, iomeprol, iopromida, ioversol, ioxoprolen, ipratropium, ipriflavona, irbesartán, irinotecán, isosorbida, isotretinoína, isradipina, itraconazol, cloroacepato potásico, cloruro potásico, ceterolac, cetotifeno, vacuna de tosferina, factor de coagulación-IX, lamivudina, lamotrigina, lansoprazol, latanoprost, leflunomida, lenogastim, letrozol, leuprolida, levodopa, levofloxacina, levonorgestrel, levotiroxina, lidocaína, linezolida, lisinopril, lopamidol, loracarbef, loratadina, lorazepam, losartán, lovastatina, ácido

5 lisinacetilsalicílico, manidipino, mecobalamina, medroxiprogesterona, megestrol, meloxicam, menatetrenona, vacuna de meningococo, menotrapina, meropenem, mesalamina, metaxalona, metformina, metilfenidato, metilprednisolona, metoprolol, midazolam, milrinona, minociclina, mirtazapina, misoprostol, mitoxantrona, moclobemida, modafinilo, mometasona, montelukast, morniflumato, morphium, moxifloxacina, micofenolato, nabumetona, nadroparina,
 10 naproxeno, naratriptán, nefazodona, nelfinavir, nevirapina, niacina, nicardipina, nicergolina, nifedipina, nilutamida, nilvadipina, nimodipina, nitroglicerina, nizatidina, noretindrona, norfloxacina, octreotida, olanzapina, omeprazol, ondansetrón, orlistat, oseltamivir, estradiol, estrógenos, oxaliplatino, oxaprozina, ácido oxalínico, oxibutirina, paclitaxel, palivizumab, pamidronato, pancrelipasa, panipenem, pantoprazol, paracetamol, paroxetina, pentoxifilina, pergolida, fenitoína, pioglitazona, piperacilina, piroxicam, pramipexol, pravastatina, prazosina, probucol,
 15 progesterona, propafenona, propofol, propoxifeno, prostaglandina, quetiapina, quinapril, rabeprazol, raloxifeno, ramipril, ranitidina, repaglinida, reserpina, ribavirina, riluzol, risperidona, ritonavir, rituximab, rivastigmina, rizatriptano, rofecoxib, ropinirol, rosiglitazona, salmeterol, saquinavir, sargramostim, serrapeptasa, sertralina, sevelámero, sibutramina, sildenafil, simvastatina, somatropina, sotalol, spironolactona, stavudina, sulbactam, sulfaetidol, sulfametoxazol, sulfasalazina, sulpirida, sumatriptán, tacrolimus, tamoxifeno, tamsulosina, tazobactam, teicoplanina, temocapril, temozolomida, tenecteplase, tenoxicam, teprenona, terazosina, terbinafina, terbutalina, toxoide de tétano, tetrabenazina, tetrazapam, timol, tiagabina, tibolona, ticarcilina, ticlopidina, timolol, tirofibán, tizanidina, tobramicina, nicotinato de tocoferilo, tolterodina, topiramata, topotecán, torasemida, tramadol, trandolapril, trastuzumab, triamcinolona, triazolam, trimebutina, trimethoprim, troglitazona, tropisetron, tulobuterol, unoprostona, urofolitropina, valaciclovir, ácido valproínico, valsartán, vancomicina, venlafaxina, verapamilo, verteporfina,
 20 vigabatrina, vinorelbina, vinpocetina, voglibose, warfarina, zafirlucast, zaleplón, zanamivir, zidovudina, zolmitriptán, zolpidem, zopiclona y sus derivados. No obstante, también se puede entender por productos activos farmacéuticos otras sustancias, como vitaminas, provitaminas, ácidos grasos esenciales, extractos de origen vegetal y animal, aceites de origen vegetal y animal, preparados farmacéuticos vegetales y preparados homeopáticos.

25 Los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención se pueden emplear en las formulaciones en especial como soporte para aditivos para piensos, como por ejemplo ácido fórmico, ácido propiónico, ácido láctico, ácido fosfórico, disolución de cloruro de colina, acetato de vitamina E o extractos vegetales, por ejemplo extracto de tagete.

30 Además, los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención se pueden presentar en las formulaciones como material soporte para productos químicos, como resinas de melamina, aditivos para goma, aditivos para material sintético, aditivos para productos químicos de baño o aditivos para esmalte.

35 Los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención se emplean de modo especialmente preferente como material soporte para catalizadores de todo tipo en las formulaciones. De modo especialmente preferente, en el caso de los catalizadores se puede tratar de enzimas o una combinación de diversos enzimas, como por ejemplo enzimas de la clase de oxidorreductasas, transferasas, hidrolasas, lipasas, lisasas, isomerasas y ligasas (según número EC (Enzyme Commission) del Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology). Las variantes enzimáticas, que se producen, por ejemplo, mediante técnicas de recombinación, deben estar incluidas igualmente en el concepto enzima.

40 Para la producción de las formulaciones, los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención se ponen en contacto con al menos un aditivo, de modo que el aditivo pueda penetrar en los poros de los ácidos silícicos. A tal efecto son aplicables todas las tecnologías conocidas por el especialista, como por ejemplo pulverización, aplicación gota a gota, imbibición, impregnación, atomización, etc. Los ácidos silícicos granulados funcionalizados según la invención se disponen preferentemente en una unidad de mezclado de productos sólidos, como por ejemplo amasador, secador de palas, mezclador oscilante, mezclador vertical, mezclador de palas, mezclador Schugi, hormigoneras, mezcladores continuos Gericke, mezcladores Eirich y/o mezcladores de silo. En función del tipo de
 45 composición de la sustancia a absorber, la temperatura en la unidad de mezclado se puede situar preferentemente entre 5°C y 90°C, de modo especialmente preferente entre 10°C y 70°C. La presión en el mezclador se puede situar preferentemente entre 0,1 bar y 2 bar, de modo especialmente preferente entre 0,5 bar y 1,2 bar.

50 El contenido de todos los aditivos en la formulación se puede situar entre un 1 y un 70 % en peso, preferentemente entre un 5 y un 65 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 5 y un 60 % en peso, de modo muy especialmente preferente entre un 5 y un 20 % en peso.

De modo especialmente preferente, las formulaciones según la invención se pueden emplear como catalizadores en reactores de lecho fijo, en el campo de la catálisis heterogénea, en reactores de lecho turbulento y para la reacción en suspensiones.

Los datos físico/químicos de las materias primas empleadas y del ácido silícico granulado según la invención se determinan con los siguientes métodos:

Determinación de la superficie según BET

5 La superficie de nitrógeno específica (a continuación llamada superficie según BET) de ácido silícico se determina según la norma ISO 9277 como superficie multipuntos. Como aparato de medida sirve el aparato de medición de superficies TriStar 3000 de la firma Micromeritics. La superficie según BET se determina habitualmente en un intervalo de presiones parciales de 0,05 – 0,20 de la presión de vapor de saturación del nitrógeno líquido. La preparación de muestras se efectúa mediante temperado de la muestra durante una hora a 160°C bajo vacío en la estación de calefacción VacPrep 061 de la firma Micromeritics.

10 Determinación de la absorción de DBP

La absorción de DPB (índice de DBP), que constituye una medida de la absorbencia del ácido silícico se determina en ajuste a la norma DIN 53601 como sigue.

15 Se introducen 12,50 g de ácido silícico con un 3-10 % de contenido en humedad (en caso dado se ajusta el contenido en humedad mediante secado a 105°C en el armario secador) en la cámara amasadora del absorciómetro C de la firma Brabender. La mezcla en el absorciómetro C se efectúa de manera computerizada bajo empleo del software BRABENDER Automatic Öl Absorption System versión 1.1.2 con atenuación determinada de la curva de medición de momento de giro.

20 En el caso de tortas de filtración, antes del empleo éstas se secan a 105°C en el armario secador hasta un contenido en humedad de ≤ 10%, y se hace pasar a través de un tamiz de 3 mm, así como, a continuación, a través de un tamiz de 300 µm.

A una velocidad de circulación de la pala amasadora izquierda de 125 rpm, con ayuda de la bureta que pertenece al absorciómetro C Titronic Universal (Firma Schott) se gotea ftalato de dibutilo en la cámara amasadora con una velocidad de 4 ml/min. El punto de desconexión, en el que el software de control del absorciómetro C detiene la amasadora y la dosificación de DBP, se define con un momento de giro de 0,6 Nm.

25 La siguiente formula sirve para el cálculo de la absorción de DBP [g/100g]:

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

con

DBP: absorción de DBP [g/100 g]

V: consumo de DBP [ml]

30 D: densidad de DBP [g/ml] (1,047 g/ml a 20°C)

E: pesada de ácido silícico [g]

K: valor de corrección según tabla de corrección de humedad [g/100 g]

35 La absorción de DBP se define para ácidos silícicos anhidros, desecados. En el caso de empleo de ácidos silícicos no desecados se debe considerar el valor de corrección K para el cálculo de la absorción de DBP. Este valor se puede determinar por medio de la siguiente tabla de corrección.

Tabla: tabla de corrección de humedad para absorción de ftalato de dibutilo (anhidro)

% de humedad	% de humedad				
	,0	,2	,4	,6	,8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
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
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Ejemplo:

- 5 Si el contenido en humedad de un ácido silícico asciende a un 5,8 %, al valor analizado como se describe anteriormente para la absorción de DBP se suma un valor de corrección K de 33 g/100g. La humedad de un ácido silícico se determina según el método descrito en el documento ulterior "determinación de la humedad".

Determinación del tamaño de partícula por medio de difracción de láser

- 10 La aplicación de la difracción de láser para la determinación de distribuciones de tamaños de partícula de productos sólidos pulverulentos se basa en el fenómeno de que las partículas dispersan, o bien difractan la luz de un rayo láser monocromático en todos los sentidos con diferentes patrones de intensidad en función de su tamaño. Cuanto menor es el diámetro de la partícula irradiada, tanto mayores son los ángulos de dispersión, o bien difracción del rayo láser monocromático.

Preparación de muestras para la medición del tamaño de partícula por medio de difracción de láser

- 15 Ya que el tamaño de las partículas de muestra sobrepasa en parte el intervalo de medición el aparato empleado y la proporción del valor d50 sin acción de ultrasonidos respecto al valor d50U después de 3 min de acción de ultrasonidos depende del tamaño de partícula de partida (partículas menores de un material poseen una mayor proporción de magnitudes descritas), antes de la medida se tamiza a partir de la muestra una fracción de partículas de 400 µm - 500 µm. Mediante este procedimiento se puede comparar la estabilidad de diferentes materiales de manera fiable, y se obtiene información sobre la estabilidad específica de sustancias. El tamizado se efectúa con una máquina de tamizado HAVER EML 200 Digital Plus, firma Haver & Boecker, 59302 Oelde, que está equipada con un tamiz de 400 µm y 500 µm. Se añaden 5 g de material de partida sobre el tamiz superior de 500 µm y se tamizó durante 2 minutos con un ajuste de amplitud de 1,0. La fracción de partículas entre 400 µm y 500 µm se emplea para la medición ulterior.
- 20
- 25 Si la fracción importante para la comparación, 400 µm a 500 µm, no fuera componente de la distribución de tamaños de partícula del presente material soporte, se produce una correspondiente fracción de tamizado haciéndose pasar una cantidad suficiente de material de partida con ayuda de un granulador de tamizado de la firma Eweka GmbH,

ES 2 671 268 T3

Heusenstamm, tipo TG2S con 100 oscilaciones/minuto a través de un tamiz de 500 μm , y a continuación se filtra a través de un tamiz de 400 μm . El tamizado se efectúa como se describe anteriormente.

Determinación del valor d_{50} sin acción de ultrasonidos

- 5 La preparación de muestras para la medida (lavado del módulo, etc.) por medio del aparato de difracción de láser LS230 (firma Beckman Coulter; intervalo de medición 0,04 - 2000 μm) y módulo de líquido (Small Volume Module Plus, 120 ml, firma Beckman Coulter con dedo ultrasónico integrado) se efectúa, en el caso de ácidos silícicos hidrófilos, con ayuda de un 0,05 % m/m de difosfato tetrasódico en agua VE como líquido dispersante, en el caso de ácidos silícicos no suficientemente humectables con agua, con una mezcla de etanol/agua (proporción volumétrica 1:1). Antes del comienzo de la medición se debe calentar el aparato de difracción de láser 2 horas. A continuación se lava el módulo SVM tres veces con el líquido dispersante. Se deben ajustar los siguientes parámetros relevantes para la medición de partículas:
- 10

Tiempo de medición:	60 segundos
Número de mediciones:	1
Velocidad de bomba:	75%
Modelo óptico:	Fraunhofer
Función de PIDS:	Desactivada
Medida de desviación:	Activada
Justificación:	Auto
Medición de fondo:	Activada
Ajuste de concentración de muestras:	Activada

- 15 Por medio de espátula se efectúa la adición de la fracción de tamizado de ácidos silícicos (400 - 500 μm) hasta la consecución de la concentración de medición necesaria, que el difractor de láser LS 230 anuncia con "OK". Tras dispersión de la suspensión de ácido silícico durante 60 segundos mediante trasiego sin ultrasonidos se efectúa la medida a temperatura ambiente. A partir de la curva de datos brutos, el software a base del modelo de Fraunhofer (archivo Fraunhofer.rfd) calcula la distribución de tamaños de partícula y el valor d_{50} sin acción de ultrasonidos (valor medio).

Determinación del valor d_{50U} después de 3 minutos de sonorización con un 100 % de amplitud

- 20 La suspensión de ácidos silícicos que se encuentra en el difractor de láser LS 230 se dispersa de nuevo mediante tratamiento con ultrasonidos durante 180 segundos por medio de un dedo ultrasónico integrado en el módulo SVM (procesador ultrasónico Vibra Cell VCX 130 de la firma Sonics con convertor ultrasónico CV 181 y punta ultrasónica de 6 mm) con un 100 % de amplitud y trasiego simultáneo en el módulo de líquido, y se mide como se describe anteriormente.

- 25 A partir de la curva de datos brutos, el software a base del modelo de Fraunhofer (archivo Fraunhofer.rfd) calcula la distribución de tamaños de partícula y el valor d_{50U} después de 3 minutos de acción de ultrasonidos (valor medio).

Determinación del tamaño de partícula por medio de análisis de imagen dinámico

En el análisis de imagen dinámico, una corriente de material a granel desciende entre una fuente lumínica y una cámara. Las partículas se registran como superficie de proyección, se digitalizan, y se convierten en un tamaño de partícula con un programa informático.

- 30 Determinación del valor $dQ3=10\%$ y del valor $dQ3=90\%$

Para la medición del tamaño de partícula se emplea el CAMSIZER de la firm RETSCH Technology GmbH, Haan. Las partículas se alimentan al aparato de medición con ayuda del canal de dosificación DR 100-40 con embudo de reserva. Para el análisis de imagen se puede emplear el software proporcionado en la versión 3.12d.

Antes del comienzo de la medición se calienta el aparato 2h. Se asegura que los vidrios protectores ante la unidad de iluminación y la cámara estén exentos de polvo. La distancia entre embudo y canal de dosificación se ajusta aproximadamente al triple del tamaño de partícula máximo. El canal de dosificación se coloca directamente sobre el aparato de medición. Se introducen aproximadamente 150 mL de muestra en el embudo. En el archivo de función de medición (*.afg) se depositan los siguientes parámetros para la medición:

5

Parámetros de medida

CCD-Basic:
 Frecuencia de imágenes: 1
 Partícula min. [mm]: 0
 Partícula max. [mm]: 100

CCD-Zoom:
 Frecuencia de imágenes: 1
 Partícula min. [mm]: 0
 Partícula max. [mm]: 16

Fin de la medición según
 Número de campos de medida: 20000
 Número de campos vacíos: 1000
 Amplitud de paso para indicación: 35
 Limpieza automática

Anchura de canal [mm]: 40
 Ajuste de embudo [cm]: 1.50
 con deflector
 Velocidad de imagen: 1:1

Ajustes Canal
 OK Cancelar

Para la regulación del canal de dosificación se crean los siguientes ajustes en el software:

Regulación del canal de dosificación

Avance:
 Valor de control para avance: 65
 Tiempo de avance máximo [s]: 60

Vaciado de canal
 Densidad de partícula máxima [%]: 5
 Valor de control máximo: 80

Medición
 Valor inicial para medición: 30
 Valor de control máximo: 90
 Densidad teórica de partículas [%]: 0.8
 Base de regulación: 10
 Densidad de partícula máxima, CCD-Basic [%]: 100
 Densidad de partícula máxima, CCD-Zoom [%]: 100

OK Cancelar

10 En el análisis de imágenes digitalizadas se calculan los valores x a partir de los valores $\min(xc)$. No se emplean factores de forma:

Parámetros

1 2

Valores x:

Sin parámetro de forma
 Cubo
 Rectángulo
 Longitud/anchura:

 Parámetro de forma:

 Llenado de partículas transparentes

Valor límite de datos brutos

Indicación
 en la pantalla
 en el protocolo

Si
 $Q3(x1) \geq 10$ %
 con x1 = mm
 $Q3(x2) \leq 90$ %
 con x2 = mm

Parámetros de forma

dependientes de número dependientes de volumen

Parámetros dependientes de clase

xFe_min
 xc_min
 xFe_max
 x milt
 PD
 SPHT
 Sim.
 b/l
 Convexidad

Parámetros dependientes de umbral

SPHT
 Sim.
 b/l
 Convexidad

Valor medio en todas las partículas

SPHT
 Sim.
 b/l
 Convexidad

Supresión de partículas para clasificación

Parámetro	Umbral
<input type="checkbox"/> SPHT <	<input type="text" value="0.9"/>
<input type="checkbox"/> Sim <	<input type="text" value="1"/>
<input type="checkbox"/> b/l >	<input type="text" value="1"/>

Convexidad

Ajuste SPHT

Q (valor umbral) dependiente de clase

La función del valor $d_{Q3=10\%}$ y del valor $d_{Q3=90\%}$ se determina en los parámetros básicos:

Parámetros

Parámetros básicos

Valores x[Q]

Q1 = 10 %

Q2 = 50 %

Q3 = 90 %

Valor de viruta

Irregularidad de grano

Valores Q[x]

Valores 1-Q[x]

x1 = 0.5 mm

x2 = 3.15 mm

x3 = 0.5 mm

Superficie específica Sv

Superficie específica Sm

Cálculo x[Q] y Q[x] a partir de Q0

Cálculo x[Q] y Q[x] a partir de Q3

Parámetros de forma

Dependientes de número | Dependientes de volumen

Proporción de partículas

Parámetro	Umbral	Valor medio en todas las partículas
<input type="checkbox"/> NSP, SPHT <	0.9	<input checked="" type="checkbox"/> SFHT
<input type="checkbox"/> Sim <	1	<input type="checkbox"/> Sim
<input type="checkbox"/> b/l >	1	<input type="checkbox"/> b/l
<input type="checkbox"/> Convexidad <	0	<input type="checkbox"/> Convexidad

Presión en el protocolo

Parámetros RRSB

n y d'

Correlación

Q1 = 5 %

Q2 = 95 %

OK Cancelar Eliminar datos

No se efectúa un ajuste de datos de medición con ayuda de los denominados archivos de ajuste.

Determinación de la humedad

- 5 La humedad de ácidos silícicos se determina según la norma ISO 787-2. A tal efecto se seca una cantidad de muestra de 1 – 4 g en un armario secador a $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante 2 horas, y se analiza correspondientemente a las especificaciones ISO. Esta pérdida por secado está constituida predominantemente por agua enlazada.

Determinación del valor de pH de ácidos silícicos

- 10 La determinación del valor de pH de ácido silícico se efectúa como suspensión acuosa a temperatura ambiente. Las muestras granuladas se desmenuzan en mortero o se molturan. Se añaden 95 g de agua desionizada a 5 g de ácidos silícicos. La suspensión se agita 5 minutos por medio de un agitador magnético. Directamente a continuación se mide exactamente el valor de pH de la suspensión con un decimal con ayuda de un pH-metro calibrado en el intervalo de medida esperado (pH-metro Metrohm 780).

Determinación del volumen de poro de mercurio $\leq 4\mu\text{m}$

- 15 El método se basa en la intrusión de mercurio según la norma DIN 66133, empleándose un aparato AutoPore IV 9520 de la firma Micromeritics.

El principio del procedimiento se basa en la medida del volumen de mercurio prensado en el producto sólido poroso en función de la presión aplicada. En este caso se registran solo los poros en los que puede penetrar mercurio (procedimiento de Ritter y Drake) a la presión aplicada (max. 414 MPa).

Un líquido no humectante penetra solo bajo presión en un sistema poroso. La presión a aplicar es inversamente proporcional a la anchura de luz de las aberturas de poro. Para poros cilíndricos, la relación entre radio de poro r_p y presión p se da a través de la ecuación de Washburn:

5

$$r_p = -\frac{2 \times \sigma}{p} \times \cos \theta$$

r_p : radio de poro

p : presión

σ : tensión superficial (480 mN/m*)

10 θ : ángulo de contacto de mercurio (140°*)

*según DIN 66133

El volumen de poro de mercurio $\leq 4 \mu\text{m}$ resulta del volumen de poro acumulado de todos los poros con un diámetro de $\leq 4 \mu\text{m}$ hasta el límite de determinación del porosímetro de mercurio AutoPore IV 9520 (presión máxima 414 MPa).

15 Los siguientes ejemplos explicarán la invención más detalladamente sin limitar su alcance.

Determinación del contenido en C

20 La determinación del contenido en carbono se efectúa por medio de un analizador elemental de la firma LECO (tipo CS 244 o CS 600). En este caso se pesa el óxido en un crisol de cerámica, se dota de aditivos de combustión y se calienta en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno. El carbono presente se oxida en este caso para dar CO_2 .

Esta cantidad de gas se cuantifica a través de detectores infrarrojos. Antes de la verdadera medición se lleva a cabo un calibrado del aparato con material de referencia apropiado.

Proceso de trabajo

25 Se pesan unos 50 a 150 mg de material de muestra exactamente a 1 mg en un crisol de cerámica. El material de muestra se cubre con aproximadamente 1 g de Lecocell II (polvo de una aleación de wolframio-estaño (al 10%) y aproximadamente 0,7 g de virutas de hierro. A continuación se cierra el crisol con una tapa. El horno de inducción se ajusta a máxima potencia y se lava 10 s con oxígeno. Después de emplear el crisol en el horno de inducción se inicia la medida y la evaluación automática. Por muestra se llevan a cabo determinaciones múltiples. El resultado se indica en % en peso.

30 El límite de identificación de carbono de este método analítico se sitúa en 300 $\mu\text{g/g}$.

Determinación de la densidad de masa apisonada

La densidad de masa apisonada se determina según la norma DIN EN ISO 787-11.

Determinación de la pérdida por calcinación

La pérdida por calcinación se determina en ajuste a la norma ISO 3262-1. A diferencia de la norma ISO 3262-1,

- en lugar de cápsulas de platino o porcelana se emplean crisoles de porcelana o fusión para la determinación,
 - se pesan aproximadamente 0,5 g (500 mg) en lugar de aproximadamente 2 g de ácido silícico a examinar,
- 5 - el material a investigar no se seca previamente, sino que la corrección de humedad se efectúa mediante una determinación separada de la pérdida de peso en ajuste a la norma ISO 787-2.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

10 Se mezcla SIPERNAT® 50 S de la firma Evonik Industries en un mezclador (firma Eirich R02) bajo adición de 220 ml de agua / 100 g de ácido silícico y se compacta. En este caso se emplea el depósito de mezcla de 10 litros, equipado con la herramienta de mezclado agitador de lápiz, a temperatura ambiente. Para obtener un nivel de llenado óptimo del mezclador se dispone 1 kg de SIPERNAT® 50 S. La adición de agua se efectúa a una velocidad periférica del agitador de 20 m/s uniformemente en el intervalo de un minuto. El plato funciona siempre en la etapa 1.

15 A continuación se acciona el agitador de lápiz a 40 m/s. El proceso se detiene en cuanto se ha producido el tamaño de aglomerado deseado. Los granulados obtenidos se secan a 160°C en el armario secador hasta constancia de peso, a continuación se fraccionan mediante tamizado a 400 - 1250 µm. Con fines de análisis, para ensayos individuales se obtiene una fracción de tamizado de 400 - 500 µm, a continuación se emplea ésta para el posterior examen de dureza y de porosidad.

Ejemplo 1 y 2

20 Los granulados del ejemplo comparativo se disponen en un mezclador de reja y se pulverizan bajo mezclado con el agente de modificación de superficies por medio de una tobera binaria (gas soporte: nitrógeno). Una vez ha concluido la pulverización se mezcla adicionalmente 15 minutos más.

La mezcla se trata térmicamente a continuación en un armario secador (temperado)

25 Los parámetros de ensayo exactos para la obtención de los ejemplos 1 y 2 (ejemplo comparativo) se indican en la siguiente tabla 1.

Tabla 1.

Denominación	Cantidad de granulado del ejemplo comparativo 1 [kg]	OM*/ cantidad [kg]	Partes de OM*/ 100 partes de granulado	Temperatura de temperado [°C]	Tiempo de temperado [h]
Ejemplo 1	4,8	A/1,45	30	130	3
Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)	2,5	B/0,87.5	35	130	3

*:OM = agente de modificación de superficies,
A = 3-aminopropiltriethoxisilano,
B =3-metacriloxipropiltrimetoxisilano

En las tablas 2a y 2b están contenidos los datos físico-químicos de los ácidos silícicos modificados superficialmente según la invención y los ácidos silícicos comparativos.

30 Tabla 2a

ES 2 671 268 T3

Denominación	Densidad de masa apisonada [g/l]	Pérdida por secado [%]	Pérdida por calcinación [%]	Contenido en C [%]	Valor de pH
Ejemplo 1	350	0,3	10,5	5,3	10,2
Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)	377	1,0	17,5	11,4	7,8
Ejemplo comparativo 1	308	3,4	4,7	<0,1	6,5

Tabla 2b

Denominación	D50 sin ultrasonido (d50 _{ous}) [µm]	D50 tras 3 min de ultrasonido (d50 _{us}) [µm]	Cociente (d50 _{us} /d50 _{ous})	Volumen de poro de Hg < 4 µm [ml/g]	dQ3=10% [µm]	dQ3=90% [µm]
Ejemplo 1	543,4	491,4	1,11	1,20	446	977
Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)	524,9	497,1	1,06	1,02	459	961
Ejemplo comparativo 1	523,9	441,8	1,19	1,45	467	988

Ensayo de desorción de soportes cargados con aceite de silicona

1. Producción de las formulaciones (absorbatos)

5 Se pesan 8 g de aceite de silicona DOW DC 200 50cs en un vaso de precipitados, se añaden 10 g de ácido silícico granulado (pérdida por secado ≤ 6%) y a continuación se mezclan por medio de una espátula hasta que se produce un absorbato anhidro y fluido. El absorbato obtenido de este modo se almacena entonces a temperatura ambiente (23°C) durante 14 días.

- Formulación comparativa 1 : 5 g de ejemplo comparativo 1 + 4 g de aceite de silicona DC200 50cs
- Formulación según la invención 1: 5 g de ejemplo 1 + 4 g de aceite de silicona DC200 50cs
- 10 • Formulación comparativa 2: 5 g de ejemplo 2 + 4 g de aceite de silicona DC200 50cs

2. Determinación de la propiedad de desorción

- Se produce una disolución de agente tensioactivo disolviéndose 10 g de Triton X160 en 490 g de agua VE.
- Se carga un tubo de centrifugado de 50 ml con 20 ml de disolución de agente tensioactivo, y se añaden 9 g de la formulación descrita en 1.
- 15 • El tubo de centrifugado se voltea 10 veces sobre la cabeza y se deja reposar 5 min.
- El exceso se decanta en una cápsula de vidrio pesada a través de un tamiz de 200 µm.
- La cantidad de absorbato retenida se dispersa de nuevo en 20 ml de disolución de agente tensioactivo, y el paso de agitación se repite 5 veces en total (5 x 20 ml de disolución de agente tensioactivo). Las cantidades de líquido decantadas en cada caso se recogen en la cápsula de vidrio.
- 20 • Las disoluciones de agente tensioactivo decantadas reunidas se dejan secar 3 h a 110°C y el residuo se pesa exactamente.
- Como ensayo en blanco (para determinar la cantidad de residuo sin aceite de silicona) se dispersan 5 g del ejemplo comparativo 1 en 100 ml de disolución de agente tensioactivo, a continuación éstos se decantan y se secan.

25 3. Resultado (muestras almacenadas 14 días a RT)

ES 2 671 268 T3

La proporción porcentual de aceite de silicona liberado se calcula en cada caso como sigue:

$$((\text{Residuo} - \text{ensayo en blanco}) \times 100) / 4 = \text{liberación [\%]}$$

Resultados

- Ensayo en blanco: 1,409 g de residuo
- 5 • Ejemplo comparativo 1: 3,38 g de residuo => 49,3% de liberación
- Ejemplo 1: 1,60 g de residuo => 4,8 % de liberación
- Ejemplo 2 (ejemplo comparativo): 2,02 g de residuo => 15,3 % de liberación

El ejemplo según la invención muestra una liberación claramente menor y, de este modo, una absorción más elevada.

REIVINDICACIONES

- 1.- Ácido silícico granulado funcionalizado, caracterizado por que
- el volumen de poro de Hg ($< 4 \mu\text{m}$) es más de 0,80 ml/g,
 - el valor $d_{Q3=10\%}$ es más de 400 μm ,
- 5
- el valor $d_{Q3=90\%}$ es menos de 3000 μm ,
 - la proporción del valor d_{50} sin acción de ultrasonidos respecto al valor d_{50} después de 3 min de acción de ultrasonidos es $< 4,00$, efectuándose la medición en una fracción de partículas de 400 a 500 μm con el aparato de difracción de láser LS 230 de la firma Beckman Coulter, intervalo de medición 0,04-2000 μm y módulo de líquido Small Volume Module Plus, 120 ml de la firma Beckman Coulter con dedo ultrasónico integrado, procesador ultrasónico Vibra Cell VCX 130 de la firma Sonics con conversor ultrasónico CV 181 y punta ultrasónica de 6 mm en el caso de un 100 % de amplitud en una mezcla de etanol/agua, proporción volumétrica 1 : 1, y siendo
- 10
- el contenido en C un 1,0-15,0 % en peso, y conteniendo éste los grupos funcionales $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $(\text{R}'')_x\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, $\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ o $(\text{R}'')_x\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$, con
- 15
- $m = 0, 1 - 20$,
- $\text{R}' = -\text{NH}_2, -\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2, -\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2, -\text{NH-CO-N-CO}(\text{CH}_2)_5, -\text{NH-COO-CH}_3, -\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3, -\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3, -\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$ o $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$,
- $\text{R}'' = \text{alquilo, cicloalquilo}$,
- $x = 1$ o 2 .
- 20
- 2.- Ácido silícico granulado funcionalizado según la reivindicación 1, caracterizado por que éste tiene un valor de pH de 5,0 a 11,0.
- 3.- Ácido silícico granulado funcionalizado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que éste tiene una proporción de valor d_{50} sin acción de ultrasonidos respecto al valor d_{50} después de 3 min de acción de ultrasonidos de 1,00 a 3,00, efectuándose la medición en una fracción de partículas de 400 a 500 μm con el aparato de difracción de láser LS 230 de la firma Beckman Coulter, intervalo de medición 0,04-2000 μm y módulo de líquido Small Volume Module Plus, 120 ml de la firma Beckman Coulter con dedo ultrasónico integrado, procesador ultrasónico Vibra Cell VCX 130 de la firma Sonics con conversor ultrasónico CV 181 y punta ultrasónica de 6 mm en el caso de un 100 % de amplitud en una mezcla de etanol/agua, proporción volumétrica 1 : 1.
- 25
- 4.- Ácido silícico granulado funcionalizado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que éste tiene un volumen de poro de Hg ($< 4\mu\text{m}$) de más de 0,90 ml/g.
- 30
- 5.- Ácido silícico granulado funcionalizado según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que éste tiene un volumen de poro de Hg ($< 4 \mu\text{m}$) de 0,81 a 1,50 ml/g.
- 6.- Procedimiento para la producción de ácidos silícicos granulados funcionalizados según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende los pasos
- 35
- a) puesta a disposición de un ácido silícico precipitado o pirógeno con un tamaño medio de partícula d_{50} sin tratamiento ultrasónico de 0,1 a 350 μm ,
 - b) humectación del ácido silícico del paso a) a una pérdida por secado de un 30-80 % en peso,
 - c) conformación de ácidos silícicos del paso b) mediante extrusión, granulación, compactación o tableado,
- 40
- d) secado del cuerpo moldeado de ácido silícico en un agregado de secado,
 - e) granulación por tamizado o tamizado con un tamaño de tamiz de 3000 μm y tamizado de la fracción fina con una anchura de malla de tamiz de 400 μm , y

- f) reacción de los granulados del paso e) con un agente de modificación de superficies, empleándose como agente de modificación de superficies al menos uno de los siguientes organosilanos o mezclas de organosilanos
- a) organosilanos de la fórmula $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$,
- 5 b) organosilanos de la fórmula $(R'')_x(RO)_{(3-x)}Si(CH_2)_m-R'$,
- c) organosilanos halogenados de la fórmula $X_3Si(CH_2)_m-R'$ o
- d) organosilanos halogenados de la fórmula $(R'')_xX_{(3-x)}Si(CH_2)_m-R'$,
- con
R = alquilo, preferentemente metilo, etilo o propilo,
- 10 R' = $-NH_2$, $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$, $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$, $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$, $-NH-COO-CH_3$, $-NH-COO-CH_2-CH_3$, $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$, $-NH-(CH_2)_3-CH_3$ o $-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$,
- R'' = alquilo, cicloalquilo,
- X = Cl o Br,
- x = 1 o 2,
- 15 m = 0, 1 - 20.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que se emplea una torta de filtración hidratada con una pérdida por secado de un 30-80 % en peso como material de partida para el paso a).
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el ácido silícico se compacta y se granula en el paso c) en mezcladores intensivos de funcionamiento rápido.
- 20 9.- Procedimiento para la producción de ácidos silícicos granulados funcionalizados según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende los pasos
- i) puesta a disposición de un ácido silícico precipitado o pirógeno con una pérdida por secado de < 30 % en peso y con un tamaño medio de partícula d_{50} sin tratamiento por ultrasonidos de 0,1 a 350 μm ,
- 25 ii) conformación del ácidos silícico del paso i) mediante compactación en seco, preferentemente entre dos cilindros giratorios, a una presión de contacto específica de 0,5 kN/cm de anchura de cilindro a 12 kN/cm de anchura de cilindro para dar cubiertas,
- iii) granulación por tamizado o tamizado de las cubiertas en un tamaño de tamiz de 3000 μm y tamizado de la fracción fina con una anchura de malla de tamiz de 400 μm , y
- 30 iv) reacción de los granulados del paso iii) con un agente de modificación de superficies, empleándose como agente de modificación de superficies al menos uno de los siguientes organosilanos o mezclas de organosilanos
- a) organosilanos de la fórmula $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$,
- b) organosilanos de la fórmula $(R'')_x(RO)_{(3-x)}Si(CH_2)_m-R'$,
- 35 c) organosilanos halogenados de la fórmula $X_3Si(CH_2)_m-R'$ o
- d) organosilanos halogenados de la fórmula $(R'')_xX_{(3-x)}Si(CH_2)_m-R'$,
- con
R = alquilo, preferentemente metilo, etilo o propilo,

$R' = -NH_2, -NH-CH_2-CH_2-NH_2, -N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2, -NH-CO-N-CO-(CH_2)_5, -NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3, -NH-(CH_2)_3-CH_3$ o $-NH-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2,$

$R'' =$ alquilo, cicloalquilo,

$X = Cl$ o $Br,$

5 $x = 1$ o $2,$

$m = 0, 1 - 20.$

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que se separan todas las fracciones de tamizado menores que 400 $\mu m.$

10 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 o 9, caracterizado por que los pasos de conformación c), o bien ii), se llevan a cabo sin la alimentación de agentes aglutinantes.

12.- Empleo de ácidos silícicos granulados según una de las reivindicaciones 1 a 5 para la producción de formulaciones.

13.- Formulación que contiene al menos uno de los ácidos silícicos granulados según una de las reivindicaciones 1 a 5 y un aditivo.

15 14.- Formulación según la reivindicación 13, caracterizado por que como aditivo se emplea al menos una sustancia activa catalíticamente.

15.- Formulación según una de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizada por que la formulación contiene el aditivo en proporciones entre un 1 y un 70 % en peso.

20 16.- Formulación según la reivindicación 13, caracterizada por que como aditivo se emplean agentes de endurecimiento o iniciadores, agentes de reticulación, catalizadores, productos activos y adyuvantes farmacéuticos, productos activos y adyuvantes cosméticos, agentes de limpieza y/o tratamiento, sustancias saborizantes, aromatizantes y perfumantes, piensos, o bien aditivos para piensos, vitaminas, sustancias minerales, productos alimenticios, o bien aditivos para productos alimenticios, colorantes y/o pigmentos, aminoácidos, agentes oxidantes o blanqueadores, aditivos con acción microbicida, productos químicos para la agricultura y la silvicultura, y/o un aditivo de hormigón.

25

17.- Formulación según la reivindicación 16, caracterizada por que el aditivo es una enzima.