



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011107350/05, 22.07.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.07.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.08.2008 DE 102008035867.3

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2013 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 10.02.2015 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5800608 A, 01.09.1998. RU
2006106052 A, 10.09.2007. RU 2004107508 A,
20.09.2005. RU 2005118355 A, 20.12.2006(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.03.2011(86) Заявка РСТ:
EP 2009/059431 (22.07.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/012638 (04.02.2010)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

**Франк ХАЙНДЛЬ (DE),
Клаус-Петер ДРЕКСЕЛЬ (DE),
Франк ХАЗЕЛЬХУН (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

ЭВНИК ДЕГУССА ГМБХ (DE)**(54) НОВЫЕ ОСАЖДЕННЫЕ КРЕМНИЕВЫЕ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ
НОСИТЕЛЕЙ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности. Осажденная кремниевая кислота с числом дибутилфталата в безводном состоянии, т.е. ДБФ-числом, в пределах от 210 до 270 г/100 г; значением d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия

в пределах от 220 до 400 мкм; долей частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного ультразвукового воздействия менее 35 об.%, применяется для приготовления абсорбатов. Полученные абсорбаты обладают хорошей сыпучестью и перерабатываемостью. 4 н. и 13 з.п. ф-лы, 2 табл., 1 пр.

RU 2 541 063 C 2

RU 2 541 063 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011107350/05, 22.07.2009**(24) Effective date for property rights:
22.07.2009

Priority:

(30) Convention priority:
01.08.2008 DE 102008035867.3(43) Application published: **20.06.2013** Bull. № 17(45) Date of publication: **10.02.2015** Bull. № 4(85) Commencement of national phase: **01.03.2011**(86) PCT application:
EP 2009/059431 (22.07.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/012638 (04.02.2010)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
seksija 1, ehtazh 3, "EVROMARKPAT"**

(72) Inventor(s):

**Frank KhAJNDL' (DE),
Klaus-Peter DREKSEL' (DE),
Frank KhAZEL'KhUN (DE)**

(73) Proprietor(s):

EhVONIK DEGUSSA GMBKh (DE)(54) **NOVEL PRECIPITATED SILICIC ACIDS FOR USE AS SUPPORTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry. A precipitated silicic acid with dibutyl phthalate number in anhydrous state, i.e., DBP number, in the range of 210 to 270 g/100 g; the value d_{50} after one minute of ultrasonic exposure in the range of 220

to 400 mcm; amount of particles with size smaller than 200 mcm after one minute of ultrasonic exposure less than 35 vol.%, is used to produce absorbates.

EFFECT: obtained absorbates have good flowing properties and processability.

17 cl, 2 tbl, 1 ex

C 2
C 2
3
9
0
1
4
5
2
5
4
1
0
6
3
R UR U
2
5
4
1
0
6
3
C 2

Настоящее изобретение относится к новым осажденным кремниевым кислотам для применения в качестве (вещества-)носителя, к их получению и их применению.

Во многих отраслях, таких, например, как промышленность по производству средств защиты растений, фармацевтическая промышленность, промышленность по
5 производству кормов и кормовых добавок или пищевая промышленность, используют носители с целью перевода, например, жидких или смолоподобных действующих веществ в сыпучую и стабильную при хранении форму. Для приготовления твердых композиций жидкие или плавкие вещества отчасти совместно со вспомогательными веществами
10 (например, поверхностно-активными веществами и разрыхлителями) наносят на носители. При использовании с твердыми веществами носители при этом служат в первую очередь наполнителем, а при использовании с жидкими или легкоплавкими веществами поглощают или впитывают жидкость. Цель при этом состоит в получении простых в обращении с ними, сухих снаружи абсорбатов (под которыми в данном контексте подразумеваются полученные в результате абсорбции продукты), которые
15 затем непосредственно в виде порошка (так называемого СП, смачивающегося порошка) либо после дополнительной переработки в виде гранулятов/экструдатов (ВГ, вододиспергируемых гранул) поставляются на рынок.

Одним из важных требований, предъявляемых к носителю, является наличие у него достаточно высокой впитывающей способности, что является необходимым условием
20 для снижения количества применяемого носителя до минимально возможного. Традиционные способы позволяют получать абсорбаты с достигающей 65% степенью абсорбции (в пересчете на плотность жидкости 1,00 г/мл) и с достаточной сыпучестью (подвижностью).

Еще одно требование наряду с высокой степенью насыщения носителя действующим
25 веществом состоит в том, что абсорбаты должны обладать хорошей сыпучестью, а при их транспортировке, пересыпании (перегрузке) и приготовлении должны обладать минимально возможным пылением. С учетом подобных требований для улучшения сыпучести, например, в EP 0984772 B1 и в EP 0966207 B1 было предложено применять в качестве носителя осажденные кремниевые кислоты в виде микрогранул, которые
30 имеют примерно сферическую форму и средний размер которых составляет более 150 мкм. Получаемые таким путем абсорбаты обладают лучшей сыпучестью. Однако их технологические свойства (перерабатываемость) не оптимальны, поскольку при приготовлении абсорбатов, особенно с высокой степенью насыщения жидкостью, с использованием таких осажденных кремниевых кислот часто наблюдается налипание
35 материала на внутренние поверхности в смесителях и транспортных установках, приводящее к снижению выхода продукта и его качества и требующее отчасти высоких затрат на удаление налипшего материала.

Поэтому продолжает сохраняться высокая потребность в недорогих носителях, которые обладали бы хорошей перерабатываемостью и которые позволяли бы получать
40 абсорбаты с высокой степенью насыщения абсорбированным веществом и с хорошей сыпучестью.

Исходя из вышеизложенного, в основу настоящего изобретения была положена задача предложить новые осажденные кремниевые кислоты, которые не обладали бы
45 вовсе или обладали бы лишь в меньшей степени по меньшей мере некоторыми недостатками известных из уровня техники носителей абсорбатов и которые позволяли бы получать новые абсорбаты с улучшенными эксплуатационно-техническими свойствами. Помимо этого задача изобретения состояла в разработке способа получения таких осажденных кремниевых кислот и способа приготовления таких абсорбатов.

Еще одна, особая задача изобретения состояла в том, чтобы предложить осажденные кремниевые кислоты, которые позволяли бы получать абсорбаты с хорошей сыпучестью и хорошей перерабатываемостью.

5 Эти, а также другие, не указанные в явном виде задачи решаются с помощью заявленных в формуле изобретения и подробно рассмотренных в последующем описании и в примерах осажденной кремниевой кислоты, абсорбатов и способа ее получения.

При создании изобретения неожиданно было установлено, что для получения абсорбатов не достаточно использовать носители в виде частиц, имеющих сферическую форму и некоторый средний размер. По результатам тщательных исследований авторами
10 настоящего изобретения было, в частности, установлено, что налипание материала на внутренние поверхности в смесителе обусловлено помимо прочего образованием фракций высокодисперсных частиц из-за приложения механической нагрузки к кремниевым кислотам-носителям при приготовлении абсорбатов. Помимо этого было
15 установлено, что обладающие большей твердостью осажденные кремниевые кислоты проявляют меньшую склонность к налипанию на внутренние поверхности оборудования. Благодаря особому способу получения предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот твердость их частиц удалось повысить настолько, что они явно
лучше выдерживают механическую нагрузку при приготовлении абсорбатов и тем самым в явно меньшей степени склонны к пылению при приготовлении абсорбатов,
20 но одновременно с этим обладают также достаточно высокой впитывающей способностью. В соответствии с этим предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты характеризуются высокой пористостью, мерой которой является число дибутилфталата (ДФФ-число), и имеют поры с лучше стабилизированными стенками. Иными словами, при создании настоящего изобретения удалось повысить
25 стойкость частиц осажденных кремниевых кислот к механическим воздействиям и одновременно добиться высокой их абсорбционной способности.

Благодаря повышенной стойкости предлагаемых в изобретении кремниевых кислот к механическим воздействиям снижается доля мелких фракций, образующихся в смесителях. Связанное с этим преимущество в свою очередь состоит в уменьшении
30 налипания материала на внутренние поверхности в смесителях.

В одном из предпочтительных вариантов предлагаемые в изобретении кремниевые кислоты имеют приблизительно нейтральное значение рН, благодаря которому они могут универсально использоваться в качестве носителя и не оказывают никакого отрицательного влияния на стабильность абсорбированных жидкостей при хранении.

35 Помимо этого предлагаемые в изобретении кремниевые кислоты обладают по сравнению с коммерчески используемыми в качестве носителя кремниевыми кислотами, такими, например, как Tixosil 38 X фирмы Rhodia Chimie или Hubersil 5170, оптимальным соотношением между твердостью, т.е. стойкостью к механическим воздействиям, и впитывающей (поглотительной) способностью.

40 Объектом настоящего изобретения являются в соответствии с этим осажденные кремниевые кислоты с

- ДБФ-числом (в безводном состоянии) в пределах от 210 до 270 г/100 г,
- значением d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия в пределах от 220 до 400 мкм,
- 45 - долей частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного ультразвукового воздействия менее 35 об.%.

Объектом настоящего изобретения является, кроме того, способ получения предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот, заключающийся в том,

что

а) подготавливают осажденную кремниевую кислоту со средним размером частиц d_{50} без ультразвукового воздействия в пределах от 250 до 600 мкм и с влагосодержанием в пределах от 2 до 70 мас.%,

5 б) кремниевую кислоту со стадии а) вводят в контакт с по меньшей мере одним основным веществом или по меньшей мере одним раствором по меньшей мере одного основного вещества при продолжительности такого контактирования от 1 мин до 72 ч,

10 в) полученную после выполнения стадии б) осажденную кремниевую кислоту подвергают сушке.

Объектом настоящего изобретения является далее применение предлагаемых в изобретении кремниевых кислот в качестве носителя.

Еще одним объектом настоящего изобретения являются абсорбаты, содержащие по меньшей мере одну предлагаемую в изобретении кремниевую кислоту.

15 Указанные объекты настоящего изобретения более подробно рассмотрены в последующем описании. Согласно настоящему изобретению термины "осажденная(-ые) кремниевая(-ые) кислота(-ы)" и "кремниевая(-ые) кислота(-ы)" используются как синонимичные.

Предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты отличаются
20 - ДБФ-числом (в безводном состоянии) в пределах от 210 до 270 г/100 г,
- значением d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия в пределах от 220 до 400 мкм,
- долей частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного ультразвукового
25 воздействия менее 35 об.%.
Наличие достаточно высокого ДБФ-числа у предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот обеспечивает возможность их насыщения достаточным количеством абсорбируемого вещества и позволяет тем самым решить одну из задач, а именно:

30 обеспечивает возможность получения абсорбатов с высокой степенью насыщения при использовании носителя в минимально возможном количестве. При слишком высоком ДБФ-числе, т.е. при слишком высокой пористости осажденной кремниевой кислоты, может более не обеспечиваться необходимая стойкость к механическим воздействиям, а также возможно повышенное образование мелких фракций при приготовлении абсорбатов. Поэтому у предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот
35 предпочтительно ограничивать ДБФ-число (в безводном состоянии) величиной в пределах от 220 до 265 г/100 г, особенно предпочтительно от 225 до 260 г/100 г.

Другим важным свойством предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот является их твердость. Механические нагрузки, воздействию которых осажденные кремниевые кислоты подвергаются в смесителях при приготовлении абсорбатов,
40 имитируют, воздействуя ультразвуковыми волнами на осажденную кремниевую кислоту в течение 1 мин. Предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты характеризуются особо высокой твердостью, при которой средний размер их частиц d_{50} после 1-минутного воздействия ультразвука мощностью 25 Вт составляет от 220 до 400 мкм, предпочтительно от 240 до 380 мкм, особенно предпочтительно от 260 до
45 360 мкм, наиболее предпочтительно от 270 до 350 мкм. Такой размер частиц важен для обеспечения достаточной сыпучести (подвижности) абсорбатов, получаемых с использованием предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот. Сыпучесть абсорбатов можно дополнительно улучшить, если обеспечивается наличие

у частиц предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот формы, в максимально возможной степени, близкой к сферической. В соответствии с этим в одном из предпочтительных вариантов частицы предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот имеют примерно сферическую форму, которая
5 соответствует форме частиц осажденных кремниевых кислот, которую они обычно имеют после сушки в башенной сушилке с форсуночным распылением. Примеры осажденных кремниевых кислот с частицами примерно сферической формы можно найти в DE 19807700 A1, фиг.1 и 3-5, или в US 6013234, фиг.1.

Наряду с определенным средним размером частиц после ультразвуковой обработки,
10 соответственно после приложения механической нагрузки предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты обладают такой твердостью, что на долю мелких частиц, т.е. частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного ультразвукового воздействия, приходится преимущественно менее 35 об.%, предпочтительно менее 32 об.%, более предпочтительно от 1 до 30 об.%, особенно предпочтительно от 1 до 28
15 об.%, наиболее предпочтительно от 1 до 25 об.%. Благодаря столь малой доле мелких частиц даже после воздействия механической нагрузки в значительной мере или полностью предотвращается налипание материала на внутренние поверхности в смесителе при приготовлении абсорбатов. Помимо этого благодаря малой доле мелких частиц значительно уменьшается пыление осажденной кремниевой кислоты после
20 транспортировки, соответственно после приготовления абсорбатов.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения предлагаемые в нем осажденные кремниевые кислоты имеют значение рН в пределах от 5,5 до 9,5, предпочтительно от 5,5 до 9, особенно предпочтительно от 5,5 до 8,5, наиболее предпочтительно от 6 до 8. Благодаря подобному практически нейтральному
25 значению рН у предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот обеспечивается широкий спектр их применения в отношении абсорбируемых жидкостей, поскольку слишком кислые, соответственно слишком основные носители могут инициировать, соответственно ускорять разложение или иное химическое превращение абсорбируемых жидкостей.

Предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты можно получать способом, заключающимся в том, что:

а) подготавливают осажденную кремниевую кислоту со средним размером частиц d_{50} без ультразвукового воздействия в пределах от 230 до 600 мкм и с влажностью в пределах от 2 до 70 мас.%,

б) кремниевую кислоту со стадии а) вводят в контакт с по меньшей мере одним основным веществом или по меньшей мере одним раствором по меньшей мере одного основного вещества при продолжительности такого контактирования от 1 мин до 72 ч, предпочтительно при температуре в пределах от 10 до 150°C,

в) обработанную основанием осажденную кремниевую кислоту подвергают сушке.

Используемые на стадии а) предлагаемого в изобретении способа осажденные кремниевые кислоты имеют средний размер частиц d_{50} от 230 до 600 мкм, предпочтительно от 250 до 500 мкм, особенно предпочтительно от 250 до 400 мкм, наиболее предпочтительно от 270 до 380 мкм. Благодаря использованию осажденных кремниевых кислот с таким исходным средним размером их частиц полученные по
45 завершении предлагаемого в изобретении способа осажденные кремниевые кислоты имеют оптимальный средний размер частиц.

Помимо этого используемые на стадии а) предлагаемого в изобретении способа осажденные кремниевые кислоты должны иметь влажность в пределах от 2 до

70 мас.%. Не основываясь на какой-либо определенной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что благодаря высокой влажности используемых осажденных кремниевых кислот обеспечивается возможность достаточно глубокого проникновения применяемого на стадии б) основания в поры осажденных кремниевых кислот и тем самым придание им достаточной твердости. Слишком же низкая влажность осажденных кремниевых кислот приводит к приданию им недостаточной твердости. Именно по этой причине влагосодержание используемых на стадии а) предлагаемого в изобретении способа осажденных кремниевых кислот и должно составлять от 2 до 70 мас.%.

Поскольку на стадии б) предлагаемого в изобретении способа требуется изменять в основном только твердость осажденных кремниевых кислот, используемые на стадии а) предлагаемого в изобретении способа осажденные кремниевые кислоты предпочтительно должны иметь ДБФ-число (в безводном состоянии) в пределах от 210 до 350 г/100 г, более предпочтительно от 220 до 300 г/100 г, особенно предпочтительно от 230 до 280 г/100 г, наиболее предпочтительно от 230 до 270, прежде всего от 240 до 260 г/100 г.

Используемые на стадии а) предлагаемого в изобретении способа осажденные кремниевые кислоты предпочтительно подвергать предварительной сушке на по меньшей мере одной стадии, а при необходимости также на нескольких стадиях. Для этого в принципе можно использовать сушку любого известного типа, такую, например, как сушка в пневматической сушилке, распылительной сушилке, многоярусной сушилке, ленточной сушилке, вращающейся трубчатой сушилке, распылительной вакуумной сушилке, турбулентной сушилке типа Spin Flash или башенной сушилке с форсуночным распылением. Указанные методы сушки охватывают также варианты, предусматривающие работу с распылителем, одно- или двухкомпонентной форсункой либо интегрированным псевдооживленным слоем. При этом в одном из предпочтительных вариантов осуществления предлагаемого в изобретении способа на по меньшей мере одной стадии сушки ее проводят в башенной сушилке с форсуночным распылением. Таким путем частицам используемых на стадии а) осажденных кремниевых кислот уже удается придать сферическую форму.

На стадии б) предлагаемого в изобретении способа осажденную кремниевую кислоту со стадии а) вводят в контакт с по меньшей мере одним основным веществом или по меньшей мере одним раствором по меньшей мере одного основного вещества при продолжительности такого контактирования от 1 мин до 72 ч, предпочтительно при температуре в пределах от 10 до 150°C. Не основываясь на какой-либо определенной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что в результате обработки по меньшей мере одним основанием внутренние стенки пор осажденных кремниевых кислот частично растворяются, а вместо них образуются новые стенки, которые обладают повышенной прочностью или стабильностью. В зависимости от применяемого основания и структуры ансамбля пор используемой осажденной кремниевой кислоты продолжительность их контактирования между собой может составлять от 1 мин до 72 ч, предпочтительно от 1 мин до 48 ч, более предпочтительно от 1 мин до 24 ч, особенно предпочтительно от 1 мин до 16 ч, наиболее предпочтительно менее 6 ч. Температура, при которой осажденную кремниевую кислоту вводят в контакт с по меньшей мере одним основным веществом и которую измеряют в зависимости от типа реактора в загруженной в него сыпучей кремниевой кислоте, соответственно в слое, в котором протекает реакция, преимущественно должна составлять от 10 до 150°C, предпочтительно от 10 до 120°C, более предпочтительно от 10 до 100°C, особенно предпочтительно от 10 до 80°C, наиболее предпочтительно от 10 до 60°C.

Осажденную кремниевую кислоту можно вводить в контакт с основным веществом при атмосферном давлении, при давлении ниже атмосферного или же при повышенном давлении в пределах от 0,2 до 10 бар.

5 Осажденную кремниевую кислоту с повышенной твердостью в одном из предпочтительных вариантов нейтрализуют при сушке на стадии в) путем удаления основания горячим газом или под вакуумом либо в другом предпочтительном варианте нейтрализуют до или после выполнения стадии в) путем введения в контакт с подкислителем.

10 Для сушки на стадии в) можно использовать все известные, обеспечивающие получение частиц методы, такие, например, как сушка в пневматической сушилке, многоярусной сушилке, ленточной сушилке, вращающейся трубчатой сушилке. Такие методы сушки охватывают также варианты, предусматривающие работу с распылителем, одно- или двухкомпонентной форсункой либо интегрированным псевдооживленным слоем.

15 Помимо этого при применении газообразных оснований сушку на стадии в) в предпочтительном варианте можно проводить одновременно с удалением газообразного основания горячим, сухим воздухом и/или горячими сухими газами.

20 Предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты можно подвергать гидрофобизации, предпочтительно путем обработки силанами, силоксанами, полисилоксанами или восками.

В первом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа используемая на стадии а) осажденная кремниевая кислота имеет водосодержание от 2 до 70 мас.%, предпочтительно от 2 до 50 мас.%, особенно предпочтительно от 5 до 25 мас.%, наиболее предпочтительно от 10 до 20 мас.%.
25 Обеспечить подобное влагосодержание у осажденной кремниевой кислоты можно либо путем сушки суспензии для ее осаждения таким образом, чтобы непосредственно получать осажденную кремниевую кислоту с необходимым влагосодержанием, либо путем введения осажденной кремниевой кислоты, обладающей пониженным влагосодержанием, в контакт с водой таким образом, чтобы достигалось требуемое
30 влагосодержание. Подобное введение осажденной кремниевой кислоты в контакт с водой можно осуществлять всеми известными методами.

В данном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа предпочтительно далее использовать на стадии б) газообразное при 23°C и при атмосферном давлении основание, выбранное из группы, включающей газообразные
35 алкиламины и аммиак. При этом осажденную кремниевую кислоту вводят в контакт с подобным газообразным основанием таким образом, чтобы значение рН у осажденной кремниевой кислоты по завершении ее контактирования с газообразным основанием составляло от 8 до 12, предпочтительно от 8 до 11, особенно предпочтительно от 8,5 до 11, наиболее предпочтительно от 9 до 11. Контактное взаимодействие с газообразным
40 основанием можно обеспечить путем его пропускания через осажденную кремниевую кислоту в пригодном для этой цели реакторе, например вращающейся трубчатой печи, либо путем помещения газа и осажденной кремниевой кислоты в автоклав.

В этом варианте продолжительность контактирования осажденной кремниевой кислоты с основанием составляет от 1 мин до 72 ч, предпочтительно от 1 мин до 48 ч,
45 более предпочтительно от 1 мин до 24 ч, особенно предпочтительно от 1 мин до 16 ч, наиболее предпочтительно менее 6 ч. Температура, при которой осажденную кремниевую кислоту вводят в контакт с по меньшей мере одним газообразным основанием, составляет от 10 до 150°C, предпочтительно от 10 до 120°C, более

предпочтительно от 10 до 100°C, особенно предпочтительно от 10 до 80°C, наиболее предпочтительно от 10 до 60°C.

Осажденную кремниевую кислоту можно вводить в контакт с газообразным основанием при атмосферном давлении или же при повышенном давлении в пределах от 0,2 до 10 бар.

Преимущество, которое в рассматриваемом варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа связано с применением газообразного основания, состоит в том, что его можно легко вновь удалять из осажденной кремниевой кислоты по завершении стадии повышения ее твердости. Так, в частности, в данном варианте в одной из предпочтительных его модификаций сушка на стадии в) происходит путем удаления воды и основания по меньшей мере одним газом, выбранным из группы, включающей воздух, водяной пар, благородные газы и смеси таких газообразных и/или парообразных веществ. Сушку предпочтительно при этом проводить водяным паром или воздухом, особенно предпочтительно воздухом. Равным образом возможно применение вакуумных сушилок, в которых сушка происходит без использования газов. Температура газа, используемого для удаления воды и основания, преимущественно должна составлять не менее 20°C, предпочтительно от 20 до 700°C, более предпочтительно от 40 до 500°C, особенно предпочтительно от 60 до 350°C, наиболее предпочтительно от 80 до 250°C.

Для возможности полного удаления основания и достижения тем самым на стадии в) значения рН в пределах от 5,5 до 8,0 в рассматриваемом варианте может потребоваться сушить осажденную кремниевую кислоту на стадии в) до влагосодержания менее 3 мас.%. Поскольку, однако, применяемые в качестве носителя кремниевые кислоты обычно имеют влагосодержание от 5 до 7 мас.%, его можно после удаления основания довести до необходимого значения добавлением воды.

Для удаления воды и основания горячими газами или в вакууме на стадии в) можно использовать пневматические сушилки, многоярусные сушилки, ленточные сушилки, вращающиеся трубчатые сушилки, сушилки с псевдооживленным слоем, сушильные шкафы или вакуумные сушилки.

Для уменьшения значения рН кремниевой кислоты вместо удаления основания горячими газами при сушке на стадии в) можно между стадиями б) и в) или после стадии в) добавлять по меньшей мере один подкислитель до установления значения рН кремниевой кислоты на величину в пределах от 5,5 до 8,0. После этого нейтрализованную кремниевую кислоту можно непосредственно подвергать сушке либо проводить перед ней промывку в одну или несколько стадий.

В качестве подкислителя можно использовать разбавленные или концентрированные минеральные кислоты, такие, например, как HCl, HNO₃, H₃PO₄, органические кислоты, такие, например, как уксусная кислота, муравьиная кислота, или CO₂ в газообразном виде либо в виде раствора.

При подкислении после стадии в) может потребоваться дополнительная стадия сушки. В этих целях также можно использовать сушку всех известных типов, такую, например, как сушка в пневматической сушилке, многоярусной сушилке, ленточной сушилке, вращающейся трубчатой сушилке, сушильном шкафу, сушилке с псевдооживленным слоем или сушку горячими газами.

Во втором предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа используемая на стадии а) осажденная кремниевая кислота имеет водосодержание до 70 мас.%, предпочтительно от 2 до 70 мас.%. Обеспечить подобное влагосодержание у осажденной кремниевой кислоты можно либо путем сушки суспензии для ее осаждения таким образом, чтобы непосредственно получать осажденную

кремниевую кислоту с необходимым влагосодержанием, либо путем введения осажденной кремниевой кислоты, обладающей пониженным влагосодержанием, в контакт с водой или с основным раствором таким образом, чтобы достигалось требуемое влагосодержание. Подобное введение осажденной кремниевой кислоты в контакт с водой или с основным раствором можно осуществлять всеми известными методами.

В данном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа в качестве основания на стадии б) предпочтительно далее использовать раствор, содержащий по меньшей мере одно основание и называемый ниже основным раствором, либо использовать твердое основание и выбирать подобное основание из группы, включающей гидроксиды щелочных металлов, гидроксиды щелочноземельных металлов, оксиды щелочных металлов, оксиды щелочноземельных металлов, аммиак, карбонаты, бикарбонаты, жидкие стекла и амины. Основной раствор приготавливают с использованием пригодного для этой цели растворителя. В качестве примера пригодных для применения в указанных целях растворителей можно назвать воду, а также разветвленные или неразветвленные, одно- или многоатомные спирты с 1-10 атомами углерода.

В данном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа осажденную кремниевую кислоту вводят в контакт с основанием и/или с основным раствором таким образом, чтобы значение рН у осажденной кремниевой кислоты по завершении ее контактирования с основанием и/или с основным раствором составляло от 8 до 12, предпочтительно от 8 до 11, особенно предпочтительно от 8,5 до 11, наиболее предпочтительно от 9 до 11. Контактное взаимодействие с основным раствором можно обеспечить путем его нанесения на осажденную кремниевую кислоту распылением или каплями, путем разведения осажденной кремниевой кислоты в основном растворе, соответственно ее примешивания к нему либо путем приготовления суспензии, соответственно дисперсии осажденной кремниевой кислоты в основном растворе.

В этом варианте продолжительность контактирования осажденной кремниевой кислоты с основанием и/или с основным раствором составляет от 1 мин до 72 ч, предпочтительно от 1 мин до 48 ч, более предпочтительно от 1 мин до 24 ч, особенно предпочтительно от 1 мин до 16 ч, наиболее предпочтительно менее 6 ч. Температура, при которой осажденную кремниевую кислоту вводят в контакт с по меньшей мере одним основанием и которую измеряют в зависимости от типа реактора в загруженной в него сыпучей кремниевой кислоте, соответственно в слое, в котором протекает реакция, составляет от 10 до 150°C, предпочтительно от 10 до 120°C, более предпочтительно от 10 до 100°C, особенно предпочтительно от 10 до 80°C, наиболее предпочтительно от 10 до 60°C.

Осажденную кремниевую кислоту можно вводить в контакт с основным раствором при атмосферном давлении или же при повышенном давлении в пределах от 0,2 до 10 бар.

Применяемый в данном варианте основной раствор легче и проще в обращении с ним, чем газообразное основание, применяемое в первом предпочтительном варианте, и обладает в соответствии с этим тем преимуществом, что требует использования менее сложного и поэтому менее дорогого оборудования.

В данном варианте для сушки на стадии в) можно использовать все известные, обеспечивающие получение частиц методы, такие, например, как сушка в пневматических сушилках, многоярусных сушилках, ленточных сушилках, вращающихся трубчатых сушилках или вакуумных сушилках. Такие методы сушки охватывают также

варианты, предусматривающие работу с распылителем, одно- или двухкомпонентной форсункой либо интегрированным псевдооживленным слоем.

Для получения в этом случае осажденной кремниевой кислоты с повышенной твердостью и со значением рН в пределах от 5,5 до 8 можно между стадиями б) и в) или после стадии в) устанавливать значение рН осажденной кремниевой кислоты на величину в указанных пределах от 5,5 до 8,0 путем ее введения в контакт с подкислителем. После этого нейтрализованную кремниевую кислоту можно непосредственно подвергать сушке либо проводить перед ней промывку в одну или несколько стадий.

В качестве подкислителя можно использовать разбавленные или концентрированные минеральные кислоты, такие, например, как HCl, HNO₃, H₃PO₄, органические кислоты, такие, например, как уксусная кислота, муравьиная кислота, или CO₂ в газообразном виде либо в виде раствора.

При подкислении после стадии в) может потребоваться дополнительная стадия сушки. Для такой дополнительной сушки можно использовать все известные, обеспечивающие получение частиц методы, такие, например, как сушка в пневматических сушилках, многоярусных сушилках, ленточных сушилках или вращающихся трубчатых сушилках. Такие методы сушки охватывают также варианты, предусматривающие работу с распылителем, одно- или двухкомпонентной форсункой либо интегрированным псевдооживленным слоем.

Предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты могут использоваться для приготовления абсорбатов, при этом под абсорбированными веществами преимущественно подразумеваются отвердители или инициаторы, сшивающие агенты, катализаторы, фармацевтические действующие и вспомогательные вещества, косметические действующие и вспомогательные вещества, чистящие средства и/или средства для ухода, вкусовые, ароматические и душистые вещества, корма, соответственно кормовые добавки, такие, например, как аминокислоты, витамины, минеральные вещества, пищевые продукты, соответственно пищевые добавки, красители и/или пигменты, аминокислоты, окисляющие или отбеливающие средства, добавки с микробицидным, прежде всего фунгицидным или бактерицидным, действием, химикалии (препараты) для сельского и лесного хозяйства и/или добавки к бетонным смесям. При этом абсорбированный на носителе материал может представлять собой жидкость, масло, смолу, раствор, дисперсию, суспензию или расплав.

К абсорбатам в области производства кормов и кормовых добавок относятся, например, витамины, минеральные вещества, аминокислоты и ароматизаторы. В особенно предпочтительном варианте речь при этом идет о муравьиной кислоте, пропионовой кислоте, молочной кислоте, фосфорной кислоте, растворе хлорида холина, ацетате витамина Е и растительных экстрактах, таких, например, как экстракт бархатцев.

К абсорбатам в области сельского и лесного хозяйства относятся, например, абсорбированные удобрения, такие, например, как нитрат- и/или фосфатсодержащие удобрения, средства защиты растений, средства для борьбы с вредителями, такие, например, как гербициды, фунгициды, инсектициды.

К абсорбатам в области производства косметической продукции относятся, например, масла, такие как эфирные масла, парфюмерные масла, масла для гигиенического или косметического ухода, душистые (пахучие) масла и силиконовые масла, антибактериальные, противовирусные или фунгицидные действующие вещества, обладающие дезинфицирующим и противомикробным действием вещества, дезодорирующие вещества, антиокислители, биологически активные вещества и

биогенные действующие вещества, витамины и витаминные комплексы, ферменты и ферментативные системы, такие как амилазы, целлюлазы, липазы и протеазы, косметически активные вещества, такие как ингредиенты косметических средств и средств для ухода за телом (средств личной гигиены), обладающие моющим и чистящим
 5 действием вещества, такие как поверхностно-активные вещества (ПАВ) всех типов, обладающие моющим и чистящим действием неорганические и органические кислоты, грязеотталкивающие действующие вещества, окислители и отбеливатели, активаторы отбеливания, активные или модифицирующие добавки и содобавки, антиресорбенты, ингибиторы посерения и изменения окраски, действующие вещества для защиты от
 10 обесцвечивания, вещества и добавки для ухода за бельем, оптические отбеливатели, пеногасители, рН-регуляторы и рН-стабилизаторы.

К абсорбатам в области производства пищевых продуктов, соответственно пищевых добавок относятся, например, абсорбированные ароматизаторы, биологически активные добавки, витамины, минеральные вещества, аминокислоты.

15 К абсорбатам, приготовляемым из фармацевтических действующих веществ, относятся фармацевтические действующие вещества всех типов, такие, например, как ингибитор α -протеиназы, абакавир, абциксимаб, акарбоза, ацетилсалициловая кислота, ацикловир, аденозин, альбутерол, алдеслейкин, алендронат, альфузозин, алосетрон, алпразолам, алтеплаза, амброксол, амифостин, амиодарон, амисульприд, амлодипин,
 20 амоксициллин, амфетамин, амфотерицин, ампициллин, ампренавир, анагредид, анастрозол, анкрод, антигемофильный фактор, апротинин, атенолол, аторвастатин, атропин, азеластин, азитромицин, азулен, барнидипин, беклометазон, беназеприл, бенсеразид, берапрост, бетаметазон, бетаксоллол, безафибрат, бикалутамид, бисаболол, бисопролол, ботулотоксин, бримонидин, бромазепам, бромокриптин, будесонид,
 25 бупивакаин, бупропион, буспирон, буторфанол, каберголин, кальцитотриен, кальцитонин, кальцитриол, камфора, кандесартан, кандесартан-цилексетил, каптоприл, карбамазепин, карбидопа, карбоплатин, карведилол, цефаклор, цефадроксил, цефакситин, цефазолин, цефдинир, цефепим, цефиксим, цефметазол, цефоперазон, цефотиам, цефозопран, цефподоксим, цефпрозил, цефтазидим, цефтибутен, цефтриаксон,
 30 цефуроксим, целекоксиб, целипролол, цефалексин, церивастатин, цетиризин, хлорамофеникол, циластатин, цилазаприл, циметидин, ципрофибрат, ципрофлоксацин, цизаприд, цисплатин, циталопрам, кларитромицин, клавулановая кислота, клиндамицин, кломипрамин, клоназепам, клонидин, клопидогрель, клотримазол, клозапин, кромолин, циклофосфамид, циклоспорин, ципротерон, дальтепарин, дефероксамин, дезогестрел,
 35 декстроамфетамин, диазепам, диклофенак, диданозин, дигитоксин, дигоксин, дигидроэрготамин, дилтиазем, дифтерийный протеин, дифтерийный токсин, дивалпрокс, добутамин, доцетаксел, долазетрон, донепезил, дорназа- α , дорзоламид, доксазозин, доксифлуридин, доксорубин, дидрогестерон, экабет, эфавиренц, эналаприл, эноксапарин, эперизон, эпинастин, эпирубицин, эпифибатид, эритропоэтин- α , эритропоэтин- β , этанерцепт, этинилэстрадиол, этодолак, этопозид, фактор VIII,
 40 фамцикловир, фамотидин, фаропенем, фелодипин, фенофибрат, фенолдопам, фентанил, фексофенадин, филграстим, финастерид, фломоксеф, флуконазол, флударабин, флунизолид, флунизатепам, флуоксетин, флутамид, флутиказон, флувастатин, флувоксамин, фоллитропин- α , фоллитропин- β , формотерол, фозиноприл, фурсемид,
 45 габапентин, гадодиамид, ганцикловир, гатифлоксацин, гемцитабин, гестоден, глатирамер, глибенкламид, глимепирид, глипизид, глибурид, гозерелин, гранисетрон, гризеофульвин, антиген вируса гепатита В, гиалуроновая кислота, хайкосин (Hycosin), гидрохлоротиазид, гидрокодон, гидрокортизон, гидроморфон, гидроксихлорохин, гилан G-F 20 (Hylan G-F

20), ибупрофен, ифосфамид, имидаприл, имиглуцераза, имипенем, иммуноглобулин, индинавир, индометацин, инфликсимаб, инсулин, инсулин человека, инсулин лизпро, инсулин аспарт, интерферон-р, интерферон-а, йод-125, йодиксанол, йогексол, йомепрол, йопромид, йоверсол, иоксопролен (loxoprofen), ипратропий, иприфлафон, ирбесартан, иринотекан, изосорбид, изотретиноин, исрадипин, итраконазол, хлоразепат калия, хлорид калия, кеторолак, кетотифен, коклюшная вакцина, фактор свертывания крови IX, ламивудин, ламотриджин, лансопризол, латанопрол, лефлуномид, леногратим, летрозол, лейпролид, леводопа, левофлоксацин, левоноргестрел, левотироксин, лидокаин, линезолид, лизиноприл, лопамидол, лоракарбеф, лоратадин, лоразепам, лозартан, ловастатин, ацетилсалицилат лизина, манидипин, мекобаламин, медроксипрогестерон, мегестрол, мелоксикам, менатетренон, менингококковая вакцина, менотропин, меропенем, месаламин, метаксалон, метформин, метилфенидат, метилпреднизолон, метопролол, мидазолам, милринон, миноциклин, миртазипин, мизопролол, митоксантрон, моклобемид, модафинил, мометазон, монтелукаст, морнифлумат, морфий, моксифлоксацин, микофенолат, набуметон, надропарин, напроксен, наратриптан, нефазодон, нелфинавир, невирапин, ниацин, никардипин, ницерголин, нифедипин, нилутамид, нилвадипин, нимодипин, нитроглицерин, низатидин, норэтиндрон, норфлоксацин, октреотид, оланзапин, омепразол, ондансетрон, орлистат, озельтамивир, эстрадиол, эстрогены, оксалиплатин, оксапрозин, оксолиновая кислота, оксипутирин, паклитаксел, паливизумаб, памидронат, панкрелипаза, панипенем, пантопризол, парацетамол, пароксетин, пентоксифиллин, перголид, фенитоин, пиоглитазон, пиперациллин, пироксикам, прамипексол, правастатин, празозин, пробукол, прогестерон, пропифенон, пропифол, пропифоксифен, простагландин, кветиапин, хинаприл, рабепразол, ралоксифен, рамиприл, ранитидин, репаглинид, резерпин, рибавирин, рилузол, ризперидон, ритонавир, ритуксимаб, ривастигмин, ризатриптан, рофекоксиб, ропинирол, росиглитазон, салметерол, саквинавир, сарграмостин, серрапептаза, сертралин, севеламер, сибутрамин, силденафил, симвастатин, соматропин, соталол, спиронолактон, ставудин, сульбактам, сульфазидол, сульфаметоксазол, сульфасалазин, сульпирид, суматриптан, такролимус, тамоксифен, тамсулозин, тазобактам, тейкоплагин, теокаприл, темозоломид, тенектеплаза, теноксикам, тепренон, теразозин, тербинафин, тербуталин, токсид столбняка, тетрабеназин, тетразапам, тимол, тиагабин, тиболон, тикарциллин, тиклопидин, тимолол, тирофибан, тизанидин, тобрамицин, токоферилникотинат, толтеродин, топирамат, топотекан, торасемид, трамадол, трандолаприл, трастузумаб, триамцинолон, триазолам, тримебутин, триметоприм, троглитазон, трописетрон, тулобутерол, унопростон, урофоллитропин, валацикловир, вальпроиновая кислота, валсартан, ванкомицин, венлафаксин, верапамил, вертепорфин, вигабатрин, винорелбин, винпоцетин, воглибоза, варфарин, зафирлукаст, залеплон, занамивир, зидовудин, золмитриптан, золпидем, зопиклон и их производные. Под фармацевтическими действующими веществами подразумеваются, однако, и другие вещества, такие как витамины, провитамины, незаменимые жирные кислоты, экстракты растительного и животного происхождения, масла растительного и животного происхождения, лекарственные препараты растительного происхождения и гомеопатические препараты.

Предлагаемые в изобретении осаждаемые кремниевые кислоты или силикаты можно использовать прежде всего в качестве носителя для кормовых добавок, таких, например, как муравьиная кислота, пропионовая кислота, молочная кислота, фосфорная кислота, раствор хлорида холина, ацетат витамина Е или растительные экстракты, например экстракт бархатцев.

Предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты можно далее использовать в качестве носителя для химических промежуточных продуктов, таких как меламино-формальдегидные смолы или добавки к лакокрасочным материалам.

Для приготовления абсорбатов предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты вводят в контакт с по меньшей мере одним абсорбируемым веществом, которое может тем самым проникать в поры осажденной кремниевой кислоты. Для этого можно использовать любые известные технологии, такие, например, как методы смешения или методы, основанные на контактировании между собой материалов в псевдооживленном слое. В предпочтительном варианте сначала осажденную кремниевую кислоту загружают в смеситель твердых веществ, такой, например, как месильная машина, лопастная сушилка, эксцентриковый (качающийся) смеситель, вертикальный смеситель, лопаточный смеситель, смеситель "Шуги", цементосмеситель, смеситель непрерывного действия фирмы "Gericke", смеситель "Айрих" (фирма Eirich) и/или бункерный смеситель. Технологические параметры соответственно выбирают в зависимости от типа и состава абсорбируемого вещества, от особенностей используемого оборудования и создаваемых в нем условий и от технологических требований. Соответствующие технологии и методы достаточно давно и хорошо известны.

Содержание абсорбированного вещества в абсорбатах составляет от 5 до 230 мл/100 г диоксида кремния.

Условия реакции и физико-химические характеристики предлагаемых в изобретении осажденных кремниевых кислот определяют следующими методами.

Определение ДБФ-числа

Впитывание дибутилфталата (ДБФ-впитывание или ДБФ-число), которое является мерой впитывающей способности осажденной кремниевой кислоты, определяют в соответствии со стандартом DIN 53601 следующим путем.

Влажность диоксида кремния, анализируемого для определения его ДБФ-числа, должна составлять от 4 до 8 мас.%. При необходимости влажность можно довести до указанного уровня путем сушки или увлажнения водой. Возможно необходимую сушку можно проводить при 105°C. Увлажнение образца можно обеспечить, например, путем кондиционирования диоксида кремния, распределенного тонким слоем в шкафу для кондиционирования. При этом следует избегать непосредственного смачивания увлажняемого материала водой, поскольку это неизбежно привело бы к неравномерному распределению жидкости.

12,50 г порошковой или шаровидной кремниевой кислоты с влажностью от 4 до 8% помещают в месильную камеру абсорбциометра (абсорбциометр С фирмы Brabender со стальной камерой (артикул №1.2316) или абсорбциометр фирмы Hitec (модель DABS) со стальной камерой (артикул №1597)). В смесь при постоянном перемешивании (скорость вращения месильных лопастей 125 об/мин) и при комнатной температуре дозатором (при использовании абсорбциометра С: бюретка типа TITRONIC Universal из лабораторного стекла фирмы Schott, номинальный объем 50 мл, соответственно при использовании абсорбциометра фирмы Hitec: бюретка типа TITRONIC Universal из лабораторного стекла фирмы Schott, номинальный объем 50 мл) по каплям добавляют вестинол С (дибутилфталат) со скоростью 4 мл/мин. Дибутилфталат примешивают лишь при малом вращающем моменте. За характеристикой изменения вращающего момента следят на мониторе управляющего персонального компьютера. К концу измерений смесь становится пастообразной, о чем свидетельствует резкое возрастание вращающего момента. При появлении на индикаторе числа 600 (что соответствует вращающему моменту 0,6 Н•м) месильную машину, а также систему дозирования ДБФ

отключают размыканием соответствующего электрического контакта. Синхронный электродвигатель системы подачи ДБФ связан с цифровым счетчиком, который позволяет считывать показания о расходе ДБФ в мл.

ДБФ-число выражают в г/100 г, вычисляя его по следующей формуле:

$$5 \quad \text{ДБФ} = \frac{V \cdot D \cdot 100}{E} \left[\frac{\text{г}}{100 \text{ г}} \right] + K ,$$

где

ДБФ обозначает ДБФ-число в г/100 г,

10 V обозначает расход ДБФ в мл,

D обозначает плотность ДБФ в г/мл (1,047 г/мл при 20°C),

E обозначает навеску кремниевой кислоты в г,

K обозначает поправку в соответствии с таблицей поправок на влажность в г/100 г.

15 ДБФ-число определено для безводной, высушенной кремниевой кислоты. При использовании же влажных осажденных кремниевых кислот при вычислении ДБФ-числа следует учитывать поправку K . Такую поправку можно определять по приведенной ниже таблице. Так, например, при 5,8%-ной влажности кремниевой кислоты к ДБФ-числу потребовалось бы прибавить 33 г/100 г. Влажность кремниевой кислоты определяют методом, описанным ниже в разделе "Определение влажности, 20 соответственно потерь при сушке".

| Таблица 1 | | | | | |
|---|-------------|----|----|----|----|
| Таблица поправок на влажность при вычислении числа дибутилфталата (в безводном состоянии) | | | | | |
| % влажности | % влажности | | | | |
| | ,0 | ,2 | ,4 | ,6 | ,8 |
| 25 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 |

30 **Определение размера частиц на основании принципа лазерной дифракции**

Использование принципа лазерной дифракции для определения размеров частиц основано на том явлении, что на частицах монохроматический свет дифрагирует с разным распределением интенсивности. Подобная дифракция зависит от размера частиц. Чем меньше частицы, тем больше углы дифракции.

35 **Определение значения d_{50} без ультразвукового воздействия и значения d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия**

40 Для подготовки образцов и проведения измерений (промывка модуля и иные операции) при анализе гидрофильных (смачивающихся водой) осажденных кремниевых кислот используют диспергирующую жидкость (0,05%-ный по массе раствор пирофосфата натрия в полностью обессоленной воде), а при анализе гидрофобных (не смачивающихся водой) осажденных кремниевых кислот - смесь этанола с водой (в объемном соотношении 1:1).

45 Перед началом измерений лазерному дифрактометру типа LS 230 (фирма Beckman Coulter, артикул №6605210), оснащеному жидкостным модулем (типа Small Volume Module Plus, 120 мл, фирма Beckman Coulter, с внутренним стержневидным ультразвуковым излучателем (диаметром 6 мм), артикул №6605506), включая ультразвуковой процессор SONICS Vibracell (модель VCX 130), дают прогреться в течение 2 ч, после чего модуль трижды промывают диспергирующей жидкостью и калибруют его. При анализе гидрофобных осажденных кремниевых кислот модуль

трижды промывают смесью этанола с водой.

В строке диалогового управляющего "меню" заложенной в измерительный прибор программы (например, версии 3.29) через пункт "меню" "Измерение" выбирают файловое окно "Опц. расчет модели" и в файле с расширением *.rfd задают показатели преломления: показатель преломления для жидкости ПП действительный=1,332 (1,359 для этанола); показатель преломления для материала действительный=1,46, мнимый=0,1; формфактор 1. Затем выбирают окно "меню" "Информация об образце" и вводят название образца. Помимо этого задают имя файла для сохранения результатов измерения, а также диспергирующую жидкость и подтверждают нажатием на кнопку "ОК". Далее в строке диалогового управляющего "меню" выбирают окно "меню" "Измерительный цикл". В этом окне после подтверждения выбора "Новый образец" задают, соответственно активизируют следующие настройки: "Относительное измерение", "Юстировка", "Фоновое измерение", "Настройка концентрации образца", "Ввод информации об образце" (служит для проверки образца, указанного в информации о нем), "Запуск 1 измерения", а также деактивируют PIDS-функцию. Помимо этого в окне выбора "Ввод информации об измерении" задают продолжительность измерения, равную 60 с. Дополнительно в данном случае выбирают оптическую модель "Fraunhofer.rfd" и активизируют функцию "Распределение по крупности" (проставляют галочку в пункте "В процессе измерения"), а также выбирают пункт "меню" "Сохранить файл". Скорость перекачки устанавливают на измерительном приборе (соответственно на модуле Small Volume Modul (SVM)) на 75%.

С помощью шпателя добавляют образец кремниевой кислоты, т.е. не просеянный исходный материал, до достижения его концентрации при измерениях в пределах от 8 до 12% и до выдачи прибором сообщения "ОК". После этого анализируемый образец дополнительно диспергируют в течение 60 с путем перекачки без воздействия ультразвуком. Путем выбора пункта "меню" "Запуск" инициируют процесс измерения при комнатной температуре и определяют значение d_{50} в отсутствие ультразвукового воздействия. После этого дисперсию в течение 60 с обрабатывают ультразвуком мощностью 25 Вт, излучаемым не в импульсном режиме внутренним стержневидным ультразвуковым излучателем в SVM-модуле, и повторяют измерения, получая таким путем значение d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия. Значения d_{50} в каждом случае определяют по кривым, построенным по необработанным данным, с помощью заложенной в измерительный прибор программы на основании объемного распределения и параметров оптической модели (файл Fraunhofer.rfd). Значения d_{50} представляют собой медианы.

Определение доли частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного ультразвукового воздействия

Долю частиц размером менее 200 мкм после ультразвукового воздействия в % определяют графически по кумулятивной кривой объемного распределения, получаемой на основании результатов определения размеров частиц по лазерной дифракции (дифрактометр Coulter LS 230), описанного выше для определения значения d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия.

Определение потерь при сушке (влажности)

Влажность кремниевых кислот определяют в соответствии со стандартом ISO 787-2 после 2-часовой сушки при 105°C в сушильном шкафу с циркуляцией воздуха. Такие потери при сушке обусловлены преимущественно испарением воды.

Определение значения рН осажденной кремниевой кислоты после окончательного

повышения ее твердости

Навески твердых веществ для всех измерений по определению значения рН относятся к высушенному материалу. При анализе невысушенного исходного материала необходимо определить его потери при сушке (влажность). Затем навески материалов для определения значения рН корректируют на величину потери при сушке.

Значение рН кремниевой кислоты определяют в 5%-ной водной суспензии при комнатной температуре в соответствии со стандартом DIN EN ISO 787-9. Однако в отличие от предписаний данного стандарта используют навеску кремниевой кислоты, равную 5,00 г, в 95 мл деионизированной воды.

Ниже настоящее изобретение более подробно рассмотрено на примерах, которые, однако, не ограничивают его объем.

Общее описание экспериментов по повышению твердости осажденных кремниевых кислот

25 г осажденной кремниевой кислоты смешивали в закрываемой склянке объемом 250 мл с 48,5 мл 0,1н. NaOH_{водн.} и в течение 1 мин вручную перемешивали шпателем. После этого склянку закрывали и в течение 15 мин выдерживали при комнатной температуре (около 23°C). Затем содержимое склянки с навинчивающейся крышкой распределяли по дну подогретой стеклянной чашки (диаметром 30 см) слоем равномерной толщины и в течение 15 мин сушили в прогретом до 175°C сушильном шкафу. Высушенную осажденную кремниевую кислоту с повышенной твердостью затем распределяли по дну стеклянной чашки (диаметром 30 см) слоем равномерной толщины и в течение 30 мин кондиционировали при 23°C и при 50%-ной относительной окружающей влажности в шкафу для кондиционирования. Значение рН высушенного и кондиционированного образца составило 8,6.

Пример 1

В качестве исходной использовали кремниевую кислоту, выпускаемую под наименованием Sipernat[®] 2200 фирмой Evonik Degussa GmbH, со средним размером частиц d₅₀ 358 мкм и водосодержанием (влажностью) 5,0 мас.% и ее твердость повышали описанным выше общим способом.

Физико-химические свойства предлагаемой в изобретении осажденной кремниевой кислоты из данного примера 1 приведены ниже в таблице 2.

Сравнительные примеры

В таблице 2 приведены данные о физико-химических свойствах сравнительных кремниевых кислот, известных из уровня техники. Кремниевая кислота из сравнительного примера 1 соответствует исходной кремниевой кислоте из примера 1, выпускаемой и поставляемой на рынок в качестве кремниевой кислоты-носителя под наименованием Sipernat[®] 2200 фирмой Evonik Degussa GmbH. Кремниевая кислота из сравнительного примера 2 представляет собой кремниевую кислоту, выпускаемую под наименованием Tixosil 38 X[®] фирмой Rhodia Chimie, а кремниевая кислота из сравнительного примера 3 представляет собой кремниевую кислоту, выпускаемую под наименованием Hubersil 5170[®] фирмой Huber.

Таблица 2

| Пример | ДБФ(в безводном состоянии) [г/100 г] | d ₅₀ после 1-минутного воздействия ультразвука мощностью 25 Вт [мкм] | Доля частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного воздействия ультразвука мощностью 25 Вт [об.%] |
|-----------------|--------------------------------------|---|---|
| Пример 1 | 228 | 289,6 | 22 |
| Сравн. пример 1 | 253 | 33,6 | 93 |

| | | | |
|-----------------|-----|-------|----|
| Сравн. пример 2 | 264 | 174,7 | 58 |
| Сравн. пример 3 | 204 | 303 | 20 |

Из приведенных в таблице 2 данных следует, что исследовавшиеся в сравнительных примерах 1 и 2 осажденные кремниевые кислоты хотя и обладают достаточной впитывающей способностью, однако характеризуются слишком высокой долей мелких частиц. Средний диаметр d_{50} частиц у таких кремниевых кислот после приложения механической нагрузки (которую имитировали путем воздействия ультразвуковыми волнами) намного меньше, чем у осажденной кремниевой кислоты с повышенной согласно изобретению твердостью. Аналогичным образом и доля частиц размером менее 200 мкм намного больше, чем у предлагаемой в изобретении осажденной кремниевой кислоты, т.е. в процессе переработки сравнительных кремниевых кислот при приготовлении абсорбатов происходит налипание материала на внутренние поверхности в смесителе и наблюдается повышенное пылеобразование. Кремниевая же кислота из сравнительного примера 3 хотя и имеет достаточно высокую твердость, однако обладает тем недостатком, что она имеет слишком низкую впитывающую способность.

Наиболее явно эффект повышения твердости проявляется при сравнении предлагаемой в изобретении кремниевой кислоты из примера 1 с кремниевой кислотой из сравнительного примера 1. Осажденная кремниевая кислота из сравнительного примера 1 без повышенной твердости характеризуется после приложения механической нагрузки примерно на 88% меньшим значением d_{50} по сравнению с кремниевой кислотой из примера 1. Доля же частиц размером менее 200 мкм после приложения механической нагрузки у осажденной кремниевой кислоты из сравнительного примера 1 без повышенной твердости более чем в 4 раза выше, чем у кремниевой кислоты из примера 1. Данные факты подтверждают, что предлагаемые в изобретении осажденные кремниевые кислоты обладают явно большей твердостью по сравнению с обычно использовавшимися ранее в качестве носителей и широко выпускаемыми кремниевыми кислотами.

30 Формула изобретения

1. Осажденная кремниевая кислота с

- числом дибутилфталата (ДБФ-числом) (в безводном состоянии) в пределах от 210 до 270 г/100 г,

- значением d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия в пределах от 220 до 400 мкм,

- долей частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного ультразвукового воздействия менее 35 об.%.
35

2. Осажденная кремниевая кислота по п. 1, отличающаяся тем, что она характеризуется значением рН в пределах от 5,5 до 9,5 и/или значением d_{50} после 1-минутного ультразвукового воздействия в пределах от 270 до 360 мкм и/или долей частиц размером менее 200 мкм после 1-минутного ультразвукового воздействия в пределах от 1 до 30 об.% и примерно сферической формой своих частиц.
40

3. Способ получения осажденной кремниевой кислоты по пп.1 и 2, заключающийся в том, что
45

а) подготавливают осажденную кремниевую кислоту со средним размером частиц d_{50} без ультразвукового воздействия в пределах от 250 до 600 мкм и с влажностью в пределах от 2 до 70 мас.%,

б) кремниевую кислоту со стадии а) вводят в контакт с по меньшей мере одним основным веществом или по меньшей мере одним раствором по меньшей мере одного основного вещества при продолжительности такого контактирования от 1 мин до 72 ч, предпочтительно при температуре в пределах от 10 до 150°C,

5 в) обработанную основанием осажденную кремниевую кислоту подвергают сушке.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что на стадии а) используют осажденную кремниевую кислоту с ДБФ-числом (в безводном состоянии) в пределах от 210 до 350 г/100 г.

10 5. Способ по п.3 или 4, отличающийся тем, что на стадии а) используют осажденную кремниевую кислоту, подвергнутую перед выполнением стадии а) сушке на по меньшей мере одной стадии в башенной сушилке с форсуночным распылением, или на стадии а) используют осажденную кремниевую кислоту, подвергнутую перед выполнением стадии а) контактированию с водой для доведения водосодержания до уровня в пределах от 2 до 70 мас.%.
15

6. Способ по п.3 или 4, отличающийся тем, что в качестве основания на стадии б) используют газообразное при 23°C и при атмосферном давлении основание, выбранное из группы, включающей газообразные алкиламины и аммиак.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что значение рН осажденной кремниевой кислоты после ее контактирования с газообразным основанием составляет от 8 до 12.

20 8. Способ по п.6, отличающийся тем, что сушку на стадии в) проводят путем удаления воды и основания по меньшей мере одним газом/паром, выбранным из группы, включающей воздух, водяной пар, благородные газы и смеси таких газообразных и/или парообразных веществ, и имеющим температуру предпочтительно не менее 20°C, либо в пневматической сушилке, многоярусной сушилке, ленточной сушилке,
25 вращающейся трубчатой сушилке или сушильном шкафу.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что сушку на стадии в) проводят в пневматической сушилке, многоярусной сушилке, ленточной сушилке, вращающейся трубчатой сушилке или сушильном шкафу и либо между стадиями б) и в), либо после стадии в) значение рН осажденной кремниевой кислоты устанавливают путем ее
30 введения в контакт с подкислителем на величину в пределах от 5,5 до 8,0.

10. Способ по п.3 или 4, отличающийся тем, что в качестве основания на стадии б) используют раствор, содержащий по меньшей мере одно основание, либо твердое основание, при этом такое основание выбирают из группы, включающей растворы гидроксидов щелочных металлов, гидроксидов щелочноземельных металлов, оксидов
35 щелочных металлов, оксидов щелочноземельных металлов, аммиака, карбонатов, бикарбонатов и аминов.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что осажденную кремниевую кислоту вводят на стадии б) в контакт с основным раствором путем его нанесения на осажденную кремниевую кислоту распылением или каплями, путем разведения осажденной
40 кремниевой кислоты в основном растворе, соответственно ее примешивания к нему либо путем приготовления суспензии, соответственно дисперсии осажденной кремниевой кислоты в основном растворе.

12. Способ по п.10, отличающийся тем, что значение рН осажденной кремниевой кислоты после ее контактирования с основным раствором составляет от 8 до 12 и/или
45 либо между стадиями б) и в), либо после стадии в) значение рН осажденной кремниевой кислоты устанавливают путем ее введения в контакт с подкислителем на величину в пределах от 5 до 9.

13. Способ по п.6, отличающийся тем, что значение рН осажденной кремниевой

кислоты после ее контактирования с газообразным основанием составляет от 8 до 12, при этом сушку на стадии в) проводят путем удаления воды и основания по меньшей мере одним газом/паром, выбранным из группы, включающей воздух, водяной пар, благородные газы и смеси таких газообразных и/или парообразных веществ, и имеющим
5 температуру предпочтительно не менее 20°C, либо в пневматической сушилке, многоярусной сушилке, ленточной сушилке, вращающейся трубчатой сушилке или сушильном шкафу.

14. Способ по п.10, отличающийся тем, что осажденную кремниевую кислоту вводят на стадии б) в контакт с основным раствором путем его нанесения на осажденную
10 кремниевую кислоту распылением или каплями, путем разведения осажденной кремниевой кислоты в основном растворе, соответственно ее примешивания к нему либо путем приготовления суспензии, соответственно дисперсии осажденной кремниевой кислоты в основном растворе, при этом значение рН осажденной кремниевой кислоты после ее контактирования с основным раствором составляет от 8 до 12 и/или либо
15 между стадиями б) и в), либо после стадии в) значение рН осажденной кремниевой кислоты устанавливают путем ее введения в контакт с подкислителем на величину в пределах от 5 до 9.

15. Применение осажденных кремниевых кислот по п.1 или 2 или кремниевых кислот, полученных способом по одному из пп.3-14, для приготовления абсорбатов.

16. Абсорбаты, содержащие по меньшей мере одну из осажденных кремниевых кислот по п.1 или 2, или по меньшей мере одну из осажденных кремниевых кислот, полученных способом по одному из пп.3-14, предпочтительно с содержанием
20 абсорбированного вещества в абсорбатах в пределах от 5 до 230 мл/100 г осажденной кремниевой кислоты.

17. Абсорбат по п.16, отличающийся тем, что на осажденной кремниевой кислоте абсорбировано по меньшей мере одно абсорбируемое вещество, выбранное из группы, включающей муравьиную кислоту, пропионовую кислоту, молочную кислоту, фосфорную кислоту, раствор хлорида холина, ацетат и производные витамина Е, растительные экстракты, такие, например, как экстракт бархатцев, меламина-
30 формальдегидные смолы и добавки к лакокрасочным материалам.

35

40

45