



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

| | |
|------------------------------|-----------------|
| DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO | 102009901736927 |
| Data Deposito | 29/05/2009 |
| Data Pubblicazione | 29/11/2010 |

Classifiche IPC

Titolo

PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI UN AEROGELO IN PELLETS

Titolare: DEGUSSA NOVARA TECHNOLOGY S.P.A.

"PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI UN AEROGELO IN PELLETS"

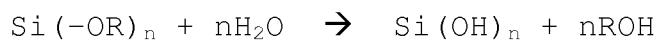
DESCRIZIONE

La presente invenzione concerne un aerogelo in forma di particelle, il metodo per la sua preparazione, nonché il suo uso.

Gli aerogeli sono materiali dalle note proprietà isolanti, impiegati a volte anche come catalizzatori oppure come intermedi nella preparazione di materiali vetrosi o ceramico-vetrosi o, ancora, possono essere utilizzati nella produzione di circuiti integrati.

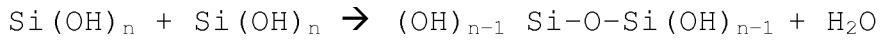
L'aereogel è un materiale che presenta delle ottime proprietà di resistenza meccanica accompagnate da una notevole porosità e caratteristiche ottiche del tutto specifiche.

La preparazione degli aerogeli avviene tramite il processo detto "sol-gel", in cui si parte da una soluzione contenente un solvente come acqua, un alcool o una miscela idroalcolica ed un precursore siliceo $\text{Si}(-\text{OR})_n$, il quale è idrolizzato a pH bassi, dell'ordine di pH 1 o 2, secondo lo schema seguente:



A questa prima fase segue la fase di condensazione dalla quale si ottiene, appunto, un gel polimerico

$(OH)_{n-1} Si-O-Si (OH)_{n-1}$:



Nell'ultima fase del processo, il solvente viene allontanato, generando così un "aerogel", cioè un gel in cui la porzione liquida è sostituita da un gas. In particolare, per non distruggere la delicata struttura tridimensionale del gel, il solvente può essere eliminato tramite estrazione supercritica o ipercritica, che opera sfruttando opportune condizioni di temperatura e pressione, alle quali il solvente passa dalla fase liquida alla fase fluida supercritica. Esempi di procedure per l'estrazione supercritica del solvente sono, ad esempio, quelli descritte in US 4.432.956 e US 5.395.805.

Se la fase di estrazione dovesse tuttavia richiedere condizioni operative sfavorevoli, che potrebbero danneggiare o alterare la struttura dell'aerogel, è possibile sostituire, il solvente impiegato con uno avente una temperatura critica inferiore, in modo che l'estrazione possa essere condotta a pressione e/o temperature più favorevoli e senza la necessità di impiegare costose attrezzature come autoclavi.

Il processo così descritto consente di ottenere un aerogel in forma monolitica, cioè privo di fratture o rotture, anche microscopiche, in particolare versando

il sol ottenuto in uno stampo delle dimensioni desiderate.

La presente invenzione, pertanto, ha come primo oggetto un processo per la preparazione di un aerogel sotto forma di particelle o *beads* anche dette palline o *pellets*, che presenta vantaggiose proprietà meccaniche, un'elevata area superficiale ed una elevata ma controllata porosità, secondo la rivendicazione 1 e rivendicazioni dipendenti 2-13.

Un secondo oggetto dell'invenzione riguarda il materiale ottenuto dal processo qui descritto, come da rivendicazione 14.

Altri scopi ed oggetti della presente invenzione potranno risultare evidenti dalla descrizione qui a seguito fornita.

Nella presente invenzione, con il termine sol o sol-gel si intende una sospensione colloidale in grado di solidificare formando un gel.

La forma in cui tale sol o sol-gel è ottenuto è rappresentata da *beads* o palline o *pellets* o particelle aventi forma sferica e diametro variabile fra circa 100 µm e 10-15 mm.

In particolare, il processo per la preparazione di un aerogelo secondo la presente invenzione comprende le fasi di:

- a) formare una soluzione colloidale (sol) di diossido di silicio per idrolisi di un tetraalcossisilano;
- b) aggiungere il sol ottenuto dalla fase precedente in un liquido disperdente in cui è immiscibile ottenendo una composizione bi-fasica;
- c) disperdere detta composizione bi-fasica ottenendo delle particelle o *beads*;
- d) lasciare avvenire il processo di gelazione all'interno delle particelle disperse ottenute dalla fase c);
- e) filtrare e lavare le particelle o *beads* ottenute dalla fase d);
- f) estrarre il solvente,

in cui le particelle ottenute nella fase c) hanno un diametro compreso fra circa 0,1 e 15 mm.

In particolare, nella fase a) il sol è preparato per idrolisi di un tetraalcossisilano in ambiente acido per aggiunta di un acido minerale. Si ottiene, in tal modo, una soluzione colloidale monobasica (sol) limpida, a riprova dell'avvenuta idrolisi.

Nella fase b) del processo della presente invenzione il sol o sol-gel così ottenuto è aggiunto, ad esempio, per gocciolamento mediante imbuto gocciolatore, ad un liquido disperdente in cui

risulta essere immiscibile. Questo determina la formazione di particelle o *beads* di soluzione colloidale.

Dopo l'aggiunta del sol al liquido disperdente in cui è immiscibile, segue la fase c) di dispersione e che è realizzata mediante agitazione, ottenendo, così, particelle o *beads* di diametro compreso fra circa 0,1 -15 mm.

Una volta ottenuta la dispersione della soluzione di sol in goccioline del diametro desiderato, nella fase d) la sospensione bifasica viene mantenuta in agitazione costante per il tempo necessario per avere la gelazione.

Nella fase e) del processo della presente invenzione, le particelle o *beads* ottenute sono filtrate e lavate allo scopo di allontanare il solvente organico, che può essere quindi recuperato e riciclato. Inoltre, detto lavaggio può influenzare le proprietà idrofiliche o idrofobiche delle particelle o *beads* ottenute.

Nell'ultima fase del processo (fase f)) il solvente residuo, impiegato nel corso del processo o derivante dallo scambio del processo, è infine estratto per estrazione ipercritica in autoclave, così permettendo la formazione di un materiale con le specifiche

riportate in seguito.

Secondo un aspetto preferito dell'invenzione, l'acido minerale utilizzato per l'idrolisi del tetraalcossisilano nella fase a) è scelto preferibilmente fra acido fosforico, acido solforico o acido cloridrico o acido nitrico, ad una concentrazione variabile fra 0,01-4 M.

Nella presente invenzione, una particolare attenzione deve essere impiegata nella esecuzione delle fasi a) e d).

Secondo un primo aspetto dell'invenzione, si può provocare l'idrolisi del tetraalcossisilano aggiungendolo alla soluzione acquosa acida ad un pH inferiore a 2 (fase a)) e quindi disperdere il sol lasciando inalterato il suo pH. In questo caso, a seconda del valore del pH impiegato, occorre attendere un tempo valutabile tra > 100 ore e 0,5 ore prima che avvenga la fase d) di gelazione.

In un secondo aspetto dell'invenzione, si può provocare l'idrolisi del tetraalcossisilano aggiungendolo alla soluzione acquosa acida ad un pH=2 e, una volta completata l'idrolisi, alzare il pH tramite aggiunta di una base, ad esempio NH₃, fino ad ottenere un valore di pH compreso nell'intervallo 4 ÷ 5,5 e poi disperdere il sol secondo la fase c). In

questo caso è necessario un tempo di solo 1 ora per ottenere la gelazione delle goccioline disperse (fase d)) Questo si rende necessario, perché a pH=2 il tempo di gelazione è troppo lungo per essere compatibile con le necessità di produzione su larga scala, mentre a pH superiori ed inferiori a 2 il tempo di gelazione si riduce. Nel caso in cui l'idrolisi sia condotta ugualmente a pH 2 è necessario aumentare il pH per ridurre il tempo di gelazione. E' stato notato che a pH acido, invece, il tempo di gelazione è regolato dalla molarità dell'acido, pertanto il pH a cui si avrà l'idrolisi sarà anche quello che regolerà il tempo di gelazione. Per gli scopi della presente invenzione, il tetraalcossisilano impiegato può essere scelto fra tetrametilortosilicato (TMOS), tetraetilortosilicato (TEOS) e tetrapropilortosilicato (TPOS), laddove il tetraalcossisilano preferito è il tetraetilortosilicato (TEOS).

Inoltre, prima, durante o dopo la fase di aggiunta del sol la sospensione del sol può essere agitata. In particolare, la velocità di agitazione, la geometria e le dimensioni della girante e del contenitore/reactore, la presenza di frangiflutti, possono influenzare la geometria delle particelle o

beads ottenute.

In un aspetto dell'invenzione, il solvente in cui il sol ottenuto dalla fase a) è aggiunto nella fase b) ad un liquido disperdente in cui è immiscibile, il quale è scelto fra liquidi organici apolari, preferibilmente avente una costante dielettrica inferiore a 60 a 20°C. Ad esempio, detto liquido disperdente potrà essere scelto fra alcani, quali esano, eptano, ottano, nonano, fra alcoli, quali eptanolo, ottanolo, nonanolo, decanolo o fra composti aromatici, come benzene, toluene, nitrobenzene, clorobenzene, diclorobenzene, chinolina, decalina o miscele di tali solventi.

Alternativamente, come liquido disperdente potrà essere impiegato olio di silicone, come, ad esempio, polidimetilsilossano liquido come Dimethicone (Wacker Chemie AG, Wacker AK 50).

Preferibilmente, la quantità di liquido immiscibile che deve essere impiegata è tale per cui il rapporto in peso solvente immiscibile/sol o sol-gel è compreso fra circa 8:1 e 3:1 e, preferibilmente, è 3:1.

La velocità di aggiunta del sol al liquido disperdente con cui è immiscibile, e nel quale è fatto permanere per un tempo di circa una o due ore, cioè fino a gelazione completa del sol, pur non

essendo critica, deve essere regolata secondo la propria apparecchiatura (volume da aggiungere, volume del recipiente, forma e velocità dell'agitatore) in modo tale da ottenere le dimensioni desiderate delle goccioline, come verrà di seguito illustrato.

In un aspetto dell'invenzione, anche nel corso della fase c) di dispersione delle particelle o *beads* ottenute dalla fase b) il sistema è sottoposto ad agitazione. In particolare, la velocità di agitazione influenza la dimensione delle particelle o *beads*, che saranno tanto più piccole quanto maggiore è la velocità di agitazione. Ad esempio, per avere palline o *beads* di dimensioni di circa 10-15 mm, è opportunamente impiegato una girante ad ancora a 4 bracci che ruota a bassa velocità, preferibilmente compresa fra 40 e 80 rpm.

Anche la geometria e la dimensione del contenitore/reactore influenzano la dimensione delle particelle ottenute, che, a parità di velocità di agitazione e di dimensioni della girante saranno maggiori se il contenitore è di maggiori dimensioni. Al contrario, la presenza di frangiflutti, che provocano la formazione di vortici e di turbolenze, favorisce la formazione di particelle più piccole, anche di diametro inferiore a 100 µm.

In un aspetto dell'invenzione, nella fase e) le particelle sono versate dal reattore su di un opportuno filtro, preferibilmente rappresentato da una rete avente maglie di luce nota, compresa, ad esempio, fra 400 e 800 mesh e, preferibilmente, di circa 600 mesh (20 micron).

Dopo la filtrazione, le palline o *beads* sono lavate con un opportuno solvente scelto, ad esempio, fra diossano, propanolo, acetone, etanolo, etilacetato, butilacetato o isoamil acetato. Lo scopo di questa fase è di eliminare dalle palline di gel sia il disperdente, ad esempio l'olio di silicone, sia l'acqua impiegata per la reazione di idrolisi. L'eliminazione dell'acqua è necessaria perché nell'ultima fase del processo, eliminazione del solvente di lavaggio in condizioni critiche, la presenza di acqua in misura superiore al 5 % rispetto al gel di silice provoca la rottura delle palline stesse.

Se la dispersione secondo la fase c) è stata condotta in olio di silicone, l'esecuzione della fase e) si presta ad ottenere prodotti con diverse caratteristiche a seconda di come quest'ultima viene condotta.

Secondo un primo aspetto dell'invenzione, se il

lavaggio della fase e) viene fatto con etanolo o acetone, è stato sorprendentemente trovato che, anche dopo ripetuti lavaggi, le palline ottenute dopo essiccamiento (fase f)) presentano un elevato carattere di idrofobicità. Tale carattere sparisce solo dopo calcinazione delle palline seccate a temperature comprese fra 250°C e 450°C in corrente di aria e il materiale finale si presenta perfettamente idrofilo. Un carattere idrofobico delle palline è di particolare interesse per applicazioni nel campo dell'isolamento termico o acustico.

In un altro aspetto dell'invenzione, la fase e) può essere condotta con solventi che abbiano un elevata compatibilità con l'olio di silicone impiegato nella fase c) come ad esempio acetato di butile o acetato di etile, anche se seguito da lavaggio con acetone, e in questo caso le palline dopo essiccamiento (fase f)) risultano perfettamente idrofile senza doverle calcinare.

L'ultima fase del processo, fase f), riguarda l'eliminazione del solvente usato per il lavaggio. Nella presente invenzione l'eliminazione viene condotta in condizioni critiche riferite al solvente impiegato. Da questo punto di vista è evidente che è preferibile un solvente con costanti critiche non

tropo elevate di pressione e temperatura. A questo scopo, nella presente invenzione si può fare uso di un cambio di solvente dopo aver effettuato la fase di lavaggio. Ad esempio il lavaggio con etanolo o con acetato di etile può essere seguito da un lavaggio con acetone o pentano in modo da sostituire completamente i solventi impiegati nel lavaggio. L'essiccamiento ipercritico verrà condotto in condizioni di temperatura e pressione inferiori rispetto a quelle dei solventi usati per il lavaggio poiché le costanti di temperatura e pressione critiche di acetone e pentano (T_c 508°C, P_c 4,7 MPa per l'acetone e T_c 470°C, P_c 3,370 MPa per il pentano rispettivamente) sono inferiori a quelle di etanolo e acetato di etile (T_c 514°C, P_c 6,137 MPa per l'etanolo e T_c 523°C, P_c 3,870 MPa per l'acetato di etile rispettivamente).

Secondo un altro aspetto dell'invenzione, la fase f) può essere condotta in CO_2 in condizioni critiche facendo seguire la fase e) di lavaggio per l'eliminazione dell'olio di silicone e dell'acqua con uno dei solventi sopra citati, con un lavaggio finale con anidride carbonica liquida che elimina la maggior parte del solvente impiegato per il lavaggio. In questo caso l'essiccamiento ipercritico viene condotto

a pressione di 73 bar e di temperatura di 31 °C (che corrispondono alle costanti critiche dell'anidride carbonica) e che rappresentano condizioni di esercizio particolarmente blande e convenienti, pertanto, all'applicazione industriale.

Il processo sopra descritto, in accordo con un secondo oggetto della presente invenzione, consente vantaggiosamente ed inaspettatamente di ottenere un aerogel in forma di particelle o *beads* aventi forma sferica ed una distribuzione dimensionale monomodale (omogenea) aventi le seguenti vantaggiose caratteristiche:

- porosità totale compresa fra 2 e 8 cm³/g e
- area superficiale complessiva compresa fra 300 e 1300 m²/g.

Secondo un terzo oggetto della presente invenzione, le palline o *beads* dell'aerogel ottenuto con il processo descritto, sono impiegate nel campo dell'isolamento termico ed acustico.

Esempio 1

a) Preparazione del sol

Un reattore A da 5 l viene equipaggiato con un agitatore a elica. Sul fondo sferico del reattore è presente un rubinetto di scarico che permette il gocciolamento della soluzione finale. Il reattore

viene riempito con 2500 g di acido cloridrico 3,9 M. Il reattore viene raffreddato esternamente con bagno ghiaccio/acqua fino a 5 °C e nella soluzione acida fredda vengono gocciolati da un imbuto gocciolatore sistemato nella parte superiore del reattore 850 g di tetraetilortosilicato (Dynasilan® A) nel giro di 30 minuti. Dopo 15' dalla fine del gocciolamento, l'iniziale miscela bifasica di soluzione acida più TEOS diventa una soluzione colloidale monofasica (sol) limpida. Dalla soluzione limpida si prelevano 20 ml che vengono conservati in un vial da 50 ml (testimone) e costituiscono un campione di riferimento.

b) Formazione delle palline

Un reattore B da 20 l a fondo sferico viene equipaggiato con agitatore ad ancora a quattro bracci sfasati di 90° e con un rubinetto di scarico del materiale collocato sul fondo sferico del recipiente. Il reattore viene caricato con 11 litri di olio di silicone (Wacker® AK50) e l'agitatore a doppia ancora viene fatto ruotare ad una velocità di 210 giri al minuto. La lunghezza dei bracci dell'ancora dell'agitatore è tale che essi sporgono per alcuni cm fuori del pelo dell'olio di silicone. Attraverso il rubinetto presente sul fondo del reattore A, il sol

viene fatto gocciolare dentro l'olio di silicone nel reattore B nel giro di 30'. Si forma una miscela bifasica costituita dall'olio di silicone in cui sono disperse piccole goccioline di sol. In questa miscela non sarebbe possibile rilevare l'avvenuta gelazione del sol poiché le goccioline sono troppo piccole e quindi occorre far riferimento alla porzione di sol conservata nel vial dove il processo di gelazione viene sicuramente rilevato. Dopo due ore dalla fine del gocciolamento nell'olio di silicone, il campione di riferimento gelifica. L'agitazione del reattore viene continuata per altre 2 ore per assicurare la completa gelazione delle sferette di sol miscelate all'olio di silicone. Con la gelazione, le sferette di sol si trasformano in sferette di acquagelo che, mantenendo inalterate le dimensioni, non possono più dare luogo a fenomeni di coalescenza. A questo punto la miscela olio/palline viene versata, attraverso il rubinetto collocato sul fondo del reattore, in un filtro costituito da un recipiente di raccolta cilindrico il cui fondo è formato da una reticella di acciaio inox da 600 mesh (20 micron). L'olio viene separato mentre le particelle vengono versate in un recipiente dove vengono lavate 4 volte con 5 l di acetato di etile per eliminare l'olio di silicone che

ancora impregna il materiale siliceo. Le palline bagnate di acetato di etile vengono poi lavate con 10 l di acetone al duplice scopo di sostituire completamente l'acetato di etile con acetone e di eliminare la quasi totalità dell'acqua che ancora è presente nelle sferette di acquagelo per poter passare alla successiva fase di desolventizzazione ipercritica. Allo scopo, le sferette gelificate vengono collocate in un recipiente di vetro adeguato e ricoperte di acetone fino al pelo superiore della massa solida. Il recipiente viene collocato in un autoclave dove subisce essiccamiento ipercritico.

Il materiale finale è costituito da 225 g di sferette di aerogelo che all'analisi porosimetrica mostrano un'area superficiale di 1000 m² per grammo, un volume di pori di 3,8 cm³/g con un valore medio del diametro dei pori compreso fra 40 e 100 nm. Da un calcolo di peso/volume il materiale in sferette ha un peso specifico apparente di circa 0,1 g/cm³.

Esempio 2

Operando esattamente con le stesse modalità riportate nell'Esempio 1, si prepara nel reattore A 3,35 Kg di sol che viene gocciolato nel reattore B riempito con 11 l di olio di silicone (Wacker® AK50). Poiché si desidera ottenere sferette di dimensioni superiori,

il reattore B viene agitato con una velocità della girante di 140 giri al minuto durante il gocciolamento del sol. Dopo l'avvenuta gelazione del testimone, si mantiene il reattore B in agitazione ancora per 2 ore e poi si procede alle operazioni di filtrazione, lavaggio con acetato di etile e infine con acetone mantenendo le stesse proporzioni in volume dell'Esempio 1. Si ottengono 235 g di sferette il cui diametro varia fra 0,4 e 0,8 cm e che all'analisi porosimetrica mostrano un'area superficiale di 1180 m^2 per grammo, un volume di pori di $4,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ con un valore medio del diametro dei pori compreso fra 40 e 100 nm. Da un calcolo di peso/volume il materiale in sferette ha un peso specifico apparente di circa $0,1 \text{ g/cm}^3$.

Esempio 3

Operando esattamente con le stesse modalità riportate nell'Esempio 1, si prepara nel reattore A 3,35 Kg di sol che viene gocciolato nel reattore B riempito con 11 l di olio di silicone (Wacker® AK50). Poiché si desidera ottenere sferette di dimensioni ancora superiori rispetto all'Esempio 2, il reattore B viene agitato con una velocità della girante di 80 giri al minuto durante il gocciolamento del sol. Dopo avvenuta gelazione del testimone, si mantiene il

reattore B in agitazione ancora per 2 ore e poi si procede alle operazioni di filtrazione, lavaggio con acetato di etile e infine con acetone mantenendo le stesse proporzioni in volume dell'esempio 1. Si ottengono 230 g di sferette il cui diametro varia fra 1,0 e 2,0 cm e che all'analisi porosimetrica mostrano un'area superficiale di 1200 m² per grammo, un volume di pori di 6,0 cm³/g con un valore medio del diametro dei pori compreso fra 40 e 100 nm. Da un calcolo di peso/volume il materiale in sferette ha un peso specifico apparente di circa 0,08 g/cm³.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di un aerogelo comprende le fasi di:

- a) formare una soluzione colloidale (sol) di diossido di silicio per idrolisi di un tetraalcossisilano;
- b) aggiungere il sol ottenuto dalla fase precedente in un liquido disperdente in cui è immiscibile ottenendo una composizione bi-fasica;
- c) disperdere detta composizione bi-fasica ottenendo delle particelle o *beads*;
- d) lasciare avvenire il processo di gelazione all'interno delle particelle disperse ottenute dalla fase c);
- e) filtrare e lavare con un solvente le particelle o *beads* ottenute dalla fase d);
- f) estrarre il solvente,

in cui le particelle ottenute nella fase c) hanno un diametro compreso fra circa 0,1 e 15 mm.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui nella fase a) il sol è preparato per idrolisi di un tetraalcossisilano in ambiente acido per aggiunta di un acido minerale.

3. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui detto

tetraalcossilano è scelto nel gruppo che comprende tetrametossiortosilano (TMOS), tetraetossiortosilano (TEOS), tetrapropossiortosilano (TPOS) e preferibilmente è tetraetilortosilicato (TEOS).

4. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui detta idrolisi è ottenuta per aggiunta di un acido minerale scelto nel gruppo comprendente acido fosforico, acido cloridrico, acido solforico ed acido nitrico.

5. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui detta idrolisi è ottenuta aggiungendo detto tetraalcossisilano ad una soluzione acquosa acida a pH<2.

6. Processo secondo la rivendicazione 5, in cui detta idrolisi è condotta a pH=2 ed è seguita da una fase di aggiunta di una base fino ad ottenere un pH di circa 4÷5,5.

7. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui il liquido disperdente della fase b) è un liquido organico apolare, avente costante dielettrica inferiore a 60 a 20°C.

8. Processo secondo la rivendicazione 5, in cui detto liquido disperdente è scelto nel gruppo che comprende alcani, preferibilmente esano, eptano, ottano,

nonano, alcoli, preferibilmente eptanolo, ottanolo, nonanolo, decanol o composti aromatici, preferibilmente benzene, toluene, nitrobenzene, clorobenzene, diclorobenzene, chinolina, decalina o loro miscele.

9. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto liquido disperdente della fase b) è olio di silicone.

10. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui nella fase b) la quantità di liquido disperdente in cui detto sol è immiscibile è tale per cui il rapporto in peso disperdente/sol è compreso fra 8:1 e 3:1.

11. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui il solvente della fase e) è scelto nel gruppo che comprende diossano, propanolo, acetone, etanolo, etilacetato, butilacetato, isoamil acetato o acetone.

12. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui detto solvente della fase e) è scelto fra etanolo e acetone, ottenendo particelle idrofobiche.

13. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni da 1 a 11, in cui nella fase di lavaggio e) le particelle o *beads* sono lavate con un butilacetato o etilacetato eventualmente seguito da

lavaggio con acetone, ottenendo particelle idrofiliche.

14. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui nella fase f) il solvente è estratto per estrazione ipercritica in autoclave.

15. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui dopo la fase e) e prima della fase f) è effettuata una ulteriore fase e') in cui il solvente della fase e) è sostituito.

16. Processo secondo la rivendicazione 12, in cui detto solvente della fase e') è scelto nel gruppo che comprende acetone e pentano.

17. Particelle o *beads* ottenibili con il processo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, caratterizzate da una porosità totale compresa fra 2 e 8 cm³/g, da un'area superficiale complessiva compresa fra 300 e 1300 m²/g, un diametro dei pori compreso fra 25 e 150 nm ed un peso specifico apparente compreso fra 0,05 e 0,200 g/cm³.

18. Processo secondo una qualunque delle rivendicazioni 1-12 o 14-16, in cui le particelle o *beads* sono lavate nella fase e) con acetone, detto processo comprendente ulteriormente una fase g) di calcinazione delle particelle o *beads*.