



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 132**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/69** (2006.01)

**D21H 23/76** (2006.01)

**C01B 33/146** (2006.01)

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 17/09** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08010123 .1**

96 Fecha de presentación : **30.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1961862**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54

Título: **Producción de papel con soles de sílice modificados como micropartículas.**

30

Prioridad: **04.07.2003 DE 103 30 395**  
**24.04.2004 DE 10 2004 020 112**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**14.06.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**14.06.2011**

73

Titular/es: **KEMIRA Oyj**  
**Porkkalankatu 3**  
**00101 Helsinki, FI**  
**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.**

72

Inventor/es: **Hübbe, Thomas;**  
**Kijlstra, Johan;**  
**Meisel, Karlheinrich;**  
**Nennemann, Arno;**  
**Puppe, Lothar;**  
**Renner, Gerd-Friedrich y**  
**Thiele, Bernd**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 132 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**

Producción de papel con soles de sílice modificados como micropartículas

La invención se refiere a soles de sílice modificados para la producción de papel, a soles de sílice modificados en sí, así como a procedimientos para su producción.

5 En la producción de papel, se usan para mejorar la retención, el comportamiento de drenaje y la formación (bajo esto se entiende la "homogeneidad" o bien la "nubosidad" del papel), sistemas de micropartículas. Estos pueden ser de naturaleza orgánica como también inorgánica. Se usan preferentemente en combinación con polímeros catiónicos.

Como micropartículas inorgánicas se usan preferentemente bentonitas, así como soles de sílice (comp. el documento EP-A-0 635 602).

10 Contrariamente a los sistemas de micropartículas orgánicas que despliegan toda su acción también en medio ácido, los sistemas de micropartículas inorgánicas a base de bentonita o sol de sílice tienen la desventaja de que alcanzan su acción óptima sólo en medio neutro o alcalino.

Más allá de ello, los soles de sílice tienen la desventaja de que con un prolongado almacenamiento tienden a gelificarse. Esto hace necesario, a su vez, otros aditivos como dispersantes o la provisión superficial de iones aluminio (documentos EP-A-0 185 068, US-A-5 603 805, K. K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, New York, 1979, páginas 407-410).

15 Como otra desventaja, los soles de sílice conocidos poseen a los fines del sistema de micropartículas una relación costo-efecto digna de mejorar. El documento US-A-5 888 290 revela una composición fluoroquímica que otorga a los sustratos como alfombras o textiles una acción repelente de aceite y de agua, y contiene un sol con micropartículas inorgánicas, por ejemplo, soles de sílice. El documento US-A-5 760 126 se refiere a una composición de revestimiento a base de agua que también contiene un sol con micropartículas inorgánicas, por ejemplo, sol de sílice. En el documento WO-A-0 069 976, se revelan soles de sílice cuya superficie se trata por injerto, adsorción de una molécula orgánica o provisión de un dopante. Ninguno de estos documentos revela soles de sílice con contenido de grupos de ácido sulfónico.

20 Era objetivo de la presente invención proporcionar soles de sílice como micropartículas para la producción de papel, que no presenten las desventajas descritas del estado de la técnica.

Sorprendentemente, se halló ahora que los soles de sílice con contenido de grupos de ácido sulfónico solucionan este objetivo.

25 La invención se refiere, por ello, a soles de sílice con contenido de grupos de ácido sulfónico de acuerdo con la reivindicación 1. Aquí se describe también el uso de soles de sílice con contenido de grupos de ácido sulfónico y/o grupos mercapto como micropartículas en la producción de papel, en especial en la retención de papel.

En el marco de esta solicitud, se entiende por "grupo ácido" también sus sales, en especial sales alcalinas como sodio y potasio, sales alcalinotérreas como magnesio y calcio o sales de amonio.

Se prefieren aquellos soles de sílice que presentan un grupo unido a un átomo de silicio de la fórmula (I),

35  $-B-(SO_3M)_p-$  (I),

en donde aquí también se describen soles de sílice que presentan un grupo unido a un átomo de silicio de la fórmula (II),

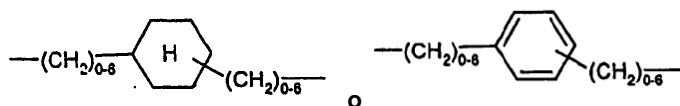
$-B-(SH)_p-$  (II),

en donde B es un miembro puente (p+1)-valente,

p es un número de 1 a 3 y

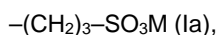
40 M representa hidrógeno, alcali en especial Na, Li, K, alcali térreo en especial Mg, Ca o amonio.

Con preferencia especial, B es bivalente, es decir, p representa 1. Con preferencia, B representa un grupo alquileo lineal o ramificado eventualmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno con 1 a 15 átomos de C, un grupo cicloalquileo con 5 a 8 átomos de C o una unidad de las fórmulas



45 Con preferencia muy especial, B representa  $-(CH_2)_n-$  con n = 1 a 6, en especial 3.

Con preferencia, se usan soles de sílice con grupos de ácido sulfónico, en especial aquellos de la fórmula (I), con preferencia especial, aquellos de la fórmula (Ia)



en donde M tiene el significado antes indicado.

- 5 Con preferencia, el contenido de azufre respecto de  $\text{SiO}_2$  del sol de sílice es del 0,1 a 30 % en moles, con preferencia, del 0,1 al 8 % en moles, en especial del 1 al 5 % en moles. El contenido de azufre puede determinarse, por ejemplo, por análisis elemental.

- 10 Con preferencia, los soles de sílice usados según el método MET (microscopía electrónica de transmisión) presentan un tamaño medio de partícula inferior a 400 nm, con preferencia, de 2 – 200 nm, en especial de 2 – 45 nm, con preferencia especial, de 2 – 20 nm.

Con preferencia, los soles de sílice según la invención presentan una superficie específica de 300 a 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , con preferencia, de 400 a 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , en especial de 450 a 1200  $\text{m}^2/\text{g}$ , medida por titulación de Sears con hidróxido de sodio.

- 15 La superficie específica se determina por titulación del sol de sílice con NaOH según el procedimiento de Sears (G. W. Sears, Analytical Chem. 28, 12, S. 1981 ff, 1956). La determinación de la superficie específica de este sol de calibración se realiza por medio del método BET (S. Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller, J. Amer. Soc. 60, 309–319, 1938).

Asimismo se prefieren los soles de sílice según la invención que poseen un valor S de 2 a 80, con preferencia, de 2,5 a 70, en especial de 20 a 70.

La determinación de los valores S se realiza según Iler, R. K.; Dalton, R. L. Journal of Physical Chemistry 1956, 60 955.

- 20 Los soles de sílice usados están presentes preferentemente como dispersión acuosa, con preferencia, con un contenido del 5 al 20 % en peso de sol de sílice, referido a la dispersión, con preferencia, del 7,5 al 15 % en peso, en especial del 10 al 15 % en peso. Estas dispersiones pueden contener también sales de elementos alcalinos o alcalinotérreos o bien compuestos de aluminio o boro. Además, pueden estar contenidos dispersantes aniónicos o no iónicos.

- 25 Sin embargo, las dispersiones contienen preferentemente un contenido de Al inferior al 0,1 % en peso. Si el contenido de sal es demasiado alto, se puede reducir, por ejemplo, por medio de procedimientos técnicos de membrana. Asimismo, se pueden regular los contenidos de sol de sílice en la dispersión por medio de membranas, por ejemplo, por concentración de dispersiones menos concentradas.

- 30 Con preferencia, se usa el sol de sílice según la invención en combinación con polímeros catiónicos, en especial aquellos del grupo de las polietileniminas, poliaminas, poliamidamidas, poli(acrilamidas, polivinilamina, almidón o harina de grano de guar u otros polisacáridos que eventualmente se pueden seguir modificando y que se usan de forma individual o en cualquier mezcla entre sí.

Como polietileniminas preferidas se han de mencionar compuestos lineales o ramificados con un peso molecular superior a 500 000 g/mol, en especial de 500 000 a 2 000 000 g/mol, con preferencia, de 700 000 a 1 500 000 g/mol.

Como poliamidaminas preferidas se han de mencionar compuestos lineales o ramificados con un peso molecular superior a 500 000 g/mol, en especial de 500 000 a 2 000 000 g/mol, con preferencia, de 700 000 a 1 500 000 g/mol.

- 35 Poli(acrilamidas preferidas pueden ser lineales como también ramificadas. Su peso molecular puede ser de 2 000 000 a 30 000 000 Dalton, con preferencia de 2 5 000 000 a 15 000 000 Dalton.

Como almidón preferido se han de mencionar derivados de almidón catiónicos a base de patatas, mandioca, maíz, trigo o arroz. Tienen con preferencia un grado de sustitución de 0,005 a 0,15, con preferencia especial, un grado de sustitución de 0,02 a 0,08. Los almidones pueden estar también eventualmente degradados en parte.

- 40 La invención se refiere a soles de sílice con contenido de grupos de ácido sulfónico con un tamaño medio de partícula medido según MET, de 2 – 45 nm, con preferencia, de 2–20 nm. Por otro lado, rigen los rangos de preferencia antes indicados.

- 45 La invención también se refiere a los soles de sílice con contenido de grupos de ácido sulfónico, que presentan un contenido de azufre referido a  $\text{SiO}_2$  del sol de sílice del 0,1 al 30 % en moles, con preferencia del 0,1 al 8 % en moles, en especial del 1 al 5 % en moles.

Caso contrario, rigen los rangos de preferencia antes indicados. Los soles de sílice según la invención con tal contenido de azufre se prefieren cuando poseen un radical de la fórmula  $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{M}$ , en donde M tiene el significado anterior y en especial representa H o Na.

Aquí también se describen aquellos soles de sílice que poseen grupos mercapto, en especial aquellos de la fórmula (II), que poseen grupos mercapto unidos a un átomo de Si y un contenido de grupos de ácido sulfónico inferior al 1 % en moles, referido al SiO<sub>2</sub> del sol de sílice.

5 La invención se refiere también a un procedimiento para la producción de los soles de sílice según la invención que se caracteriza porque se hace reaccionar un sol de sílice sin grupo SO<sub>3</sub>M, en donde M tiene el significado anterior,

b) con un compuesto con contenido de grupos SO<sub>3</sub>M o

b1) con un compuesto con contenido de un grupo funcional y el grupo funcional en sí se convierte en un grupo SO<sub>3</sub>M, en especial se hace reaccionar con compuestos mercapto y el compuesto de mercado obtenido se oxida, o

10 b2) se hace reaccionar con un compuesto que contiene un grupo funcional y el sol de sílice así derivado se sigue haciendo reaccionar con un compuesto que contiene un grupo SO<sub>3</sub>M,

en donde la reacción se realizó en un medio acuoso con un contenido de agua de al menos el 75 % en peso en al menos una de las etapas b), b1) o b2), referido a la correspondiente mezcla de reacción.

Se prefieren en especial las variantes b) y b1).

Como compuesto con contenido de grupos SO<sub>3</sub>M se prefiere mencionar el compuesto de la fórmula III

15  $(\text{CH}_3)_q\text{Si}(\text{OR})_m(\text{OH})_p-(\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{M}$  (III),

en donde

m y p son cada uno un número de 0 a 3,

q = 0 que es 1 y

la suma de q y m y p = 3,

20 n = 1 a 15, con preferencia, 1 a 6, en especial 3,

M tiene el significado anterior y

R representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, en especial metilo o etilo.

Se prefieren en especial compuestos de la fórmula (III), que equivalen a la fórmula (IIIa)

$(\text{CH}_3)_q\text{Si}(\text{OH})_p-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{M}$  (IIIa),

25 en donde

M, p y q tienen el significado antes mencionado, en especial p representa 3 y q representa 0.

Como un compuesto que al menos contiene un grupo funcional se usa, con preferencia, un compuesto mercapto (SH), que se oxida después de reaccionar en un compuesto de SO<sub>3</sub>M.

Como compuestos mercapto preferidos se han de mencionar aquellos de la fórmula (IV)

30  $(\text{CH}_3)_q\text{Si}(\text{OR})_m(\text{OH})_p-(\text{CH}_2)_n-\text{SH}$  (IV),

en donde

m, p y q tienen los significados indicados con anterioridad,

n es 1 a 15, en especial 1 a 6, con preferencia, 3 y

R tiene el significado indicado con anterioridad, con preferencia, representa metilo o etilo.

35 Un compuesto preferido de la fórmula IV es el de la fórmula (IVa)

$(\text{CH}_3)_q\text{Si}(\text{OCH}_3)_m(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  (IVa),

en donde la suma de q y m = 3, así como un compuesto de la fórmula (IVb)

$(\text{CH}_3)_q\text{Si}(\text{OH})_p(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  (IVb),

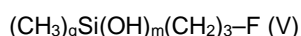
en donde la suma de q y p = 3 y en donde m, p y q tienen en cada caso el significado antes mencionado.

La reacción de compuestos que llevan sol de sílice con grupos funcionales, en especial compuestos con mercapto, con preferencia, aquellos de las fórmulas IV y IVa, se caracteriza con preferencia porque se hacen reaccionar ambos componentes a una temperatura de 0 °C a 150 °C, con preferencia, de 0 °C a 100 °C. En este caso, se puede extraer posibles productos de condensación como agua y alcoholes, con preferencia, de modo continuo de la mezcla de reacción, por ejemplo, por destilación. Eventualmente también se puede trabajar en un disolvente.

En especial los grupos mercapto del sol de sílice obtenido de esta manera se pueden oxidar luego con un agente de oxidación, con preferencia, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de manera conocida en grupos de ácido sulfónico.

La oxidación se puede realizar alternativamente también con peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, nitrato de hierro, hidroperóxido de ter-butilo, ozono (ácido de Caro), yodato de potasio, peryodato de potasio, ácido peryódico.

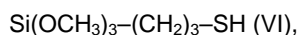
Además, se han de mencionar compuestos que llevan grupos funcionales que sirven como anclas y se hacen reaccionar con compuestos que, a su vez, llevan uno o varios grupos SO<sub>3</sub>H. Estos compuestos tienen, por ejemplo, la fórmula general (V)



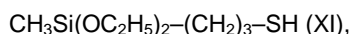
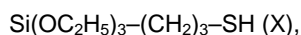
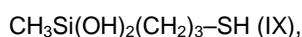
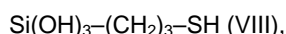
15 en donde

F es un grupo funcional que se puede seguir haciendo reaccionar como, por ejemplo, un grupo SH, un grupo amino primario o secundario y q y m tienen el significado antes mencionado.

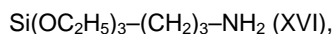
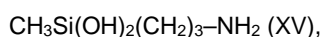
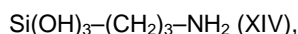
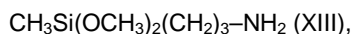
Los compuestos preferidos que llevan grupos funcionales son:



20  $CH_3Si(OCH_3)_2(CH_2)_3-SH \quad (VII),$

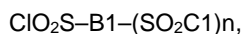


25  $Si(OCH_3)_3-(CH_2)_3-NH_2 \quad (XII),$



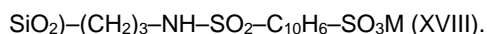
30  $CH_3Si(OC_2H_5)_2-(CH_2)_3-NH_2 \quad (XVII),$

que, a su vez, se pueden hacer reaccionar con compuestos bifuncionales de la fórmula general



en donde n = 1 ó 2 y B1 es un miembro puente aromático con 6 ó 10 átomos de carbono.

35 En este caso, se prefieren en especial cloruros de ácido bencendisulfónico, cloruros de ácido toluendisulfónico o cloruros de ácido naftalendisulfónico o bien cloruros de ácido naftaltrisulfónico que, a su vez, pueden estar nuevamente sustituidos, de modo que, por ejemplo, resulta un sistema de micropartículas de la fórmula general



40 Asimismo se prefiere hacer reaccionar componentes de las fórmulas generales VI a XVII con reactivos bi- o trifuncionales que, a su vez, no llevan otro grupo ácido, pero que son capaces de formar puentes. Estos compuestos son, por ejemplo, cloruro de cianuro o diisocianatos, en especial diisocianato de hexametileno, diisocianato de p-fenileno o diisocianato de toluileno. A su vez, se pueden hacer reaccionar nuevamente con compuestos que están sustituidos con grupos de ácido sulfónico. Tales compuestos pueden ser: taurina o ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos con grupos amino conocidos de la química de los colorantes, por ejemplo, ácido H (ácido 1-amino-8-hidroxinaftalen-3,6-disulfónico), ácido I (ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalen-7-sulfónico) o ácido γ (ácido 2-amino-8-hidroxi-6-sulfónico).

45

Se prefiere usar los compuestos III a XVII en una cantidad del 0,1 al 30 % en moles, en especial del 0,5 al 5 % en moles referido a Si del sol de sílice.

Asimismo, la invención se refiere a los productos que se obtienen por reacción de sol de sílice y un compuesto de la fórmula III o IV y eventualmente posterior oxidación.

- 5 Los soles de sílice con contenido de grupos sulfónicos se conocen ya en otra forma (por ejemplo, otro tamaño de partícula u otro contenido de azufre) con fines de catalizador de los documentos EP-A-1 142 640, EP-A-63 471, DE-A-2 426 306, así como R.-D. Badley, T. Ford. J. Org. Chem. 1989, 54, 5437-5443.

10 La invención se refiere también a papel que contiene un sol de sílice según la invención. Aquí también se describe un procedimiento para la producción de papel en el que se añade a una suspensión celulósica acuosa el sol de sílice según la invención y un polímero catiónico en cualquier orden, luego se realizan la formación de hojas, el drenaje y el secado de la hoja. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento US-A-5 643 414.

Los soles de sílice según la invención se caracterizan por una estabilidad al almacenamiento claramente mejorada. Al mismo tiempo, se caracterizan por una eficacia claramente mejorada en caso de velocidad de drenaje y retención, en especial en combinación con polímeros catiónicos de menor densidad de carga.

## 15 **Ejemplos**

### **Ejemplo 1:**

Una solución acuosa concentrada de silicato de sodio de la composición bruta ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) se diluye con agua hasta un contenido de  $\text{SiO}_2$  del 6 %. La solución acuosa se regula con un intercambiador iónico ácido hasta pH 2,3 a 2,5. La solución así obtenida se denomina a continuación como "sol fresco".

### 20 **Ejemplo 2:**

La solución fresca preparada en el Ejemplo 1 se añade gota a gota durante media hora a una solución diluida de silicato de sodio y se atempera en medio alcalino durante aproximadamente media hora a una temperatura de 72 °C y luego media hora a una temperatura de 76 °C. El valor pH debe ser, en este caso, de entre 8 y 10. Luego se evapora en leve vacío hasta un contenido de sólidos del 10 %.

### 25 **Ejemplo 3:**

30 Se procede como en el Ejemplo 2, pero en la dosificación de la solución de sol fresco en el medio alcalino se dosifica al mismo tiempo el 1 % en moles de una solución al 10 % de  $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  con  $\text{R} = \text{CH}_3$  en etanol. En este caso, se destila de modo continuo una mezcla de metanol y etanol. Después de atemperar la solución análogamente al Ejemplo 2, se oxida el grupo mercapto de manera conocida por adición de solución al 35 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{SO}_3\text{H}$ . Luego se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

### **Ejemplo 4:**

De modo análogo, también se puede usar  $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  con  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ . Se genera un producto idéntico.

### **Ejemplo 5:**

35 Se procede como en el Ejemplo 2, pero en la dosificación de la solución de sol fresco en el medio alcalino se dosifica al mismo tiempo el 2,5 % en moles de una solución al 10 % de  $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  con  $\text{R} = \text{CH}_3$  en etanol. En este caso se destila de modo continuo una mezcla de metanol y etanol. Después de atemperar la solución análogamente al Ejemplo 2, se oxida el grupo mercapto de manera conocida por adición de solución al 35 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{SO}_3\text{H}$ . Luego se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

### **Ejemplo 6:**

40 De modo análogo, también se puede usar  $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  con  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ . Se genera un producto idéntico.

### **Ejemplo 7:**

45 Se procede como en el Ejemplo 2, pero al dosificar la solución de sol fresco en el medio alcalino se dosifican al mismo tiempo un 5 % en moles de una solución al 10 % de  $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  con  $\text{R} = \text{CH}_3$  en etanol. En este caso, se destila de modo continuo una mezcla de metanol y etanol. Después de atemperar la solución análogamente al Ejemplo 2, se oxida el grupo mercapto de manera conocida por adición de solución al 35 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{SO}_3\text{H}$ . Luego se evapora en un contenido de sólidos del 10 %.

### **Ejemplo 8:**

De modo análogo, también se puede usar  $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  con  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ . Se genera un producto idéntico.

**Ejemplo 9:**

10 g de una solución etanólica que contiene un 50 % en peso de un silano de la fórmula  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$  se incorporan gota a gota bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente a 100 ml de agua. En este caso, se mantiene el valor del pH por titulación con NaOH por encima de pH 10. Después de una hora de agitación a temperatura ambiente, se destila el etanol.

Se obtienen 80 g de una solución acuosa de  $\text{Si}(\text{OH})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ , que se puede agregar eventualmente a través de puentes de hidrógeno.

**Ejemplo 10:**

100 g de una solución de acuerdo con el Ejemplo 9 se oxidan por goteo de peróxido de hidrógeno. Se obtiene una solución de un silano de la fórmula bruta  $\text{Si}(\text{OH})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Na}$ , que eventualmente ya puede estar agregada a través de puentes de hidrógeno.

**Ejemplo 11:**

Se procede como en el Ejemplo 3, pero en lugar del silano con contenido de grupos alcoxi se añade un 1 % en moles del silano hidrolizado del Ejemplo 9. Luego se oxida el grupo mercapto de manera conocida por adición de solución al 35 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{SO}_3\text{H}$ . Se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

**Ejemplo 12:**

Se procede como en el Ejemplo 3, pero en lugar del silano con contenido de grupos alcoxi se añaden un 2,5 % en moles del silano hidrolizado del Ejemplo 9. Luego se oxida el grupo mercapto de manera conocida por adición de solución al 35 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{SO}_3\text{H}$ . Se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

**Ejemplo 13:**

Se procede como en el Ejemplo 3, pero en lugar del silano con contenido de grupos alcoxi se dosifican un 5 % en moles del silano hidrolizado del Ejemplo 9. Luego se oxida el grupo mercapto de manera conocida por adición de solución al 3 % de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{SO}_3\text{H}$ . Se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

**Ejemplo 14:**

Se procede como en el Ejemplo 3, pero en lugar del silano con contenido de grupos alcoxi se dosifica un 1 % en moles del silano hidrolizado del Ejemplo 10. La ulterior oxidación del Ejemplo 3 no tiene lugar. Se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

**Ejemplo 15:**

Se procede como en el Ejemplo 3, pero en lugar del silano con contenido de grupos alcoxi se dosifican un 2,5 % en moles del silano hidrolizado del Ejemplo 10. La ulterior oxidación del Ejemplo 3 no tiene efecto. Se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

**Ejemplo 16:**

Se procede como en el Ejemplo 3, pero en lugar del silano con contenido de grupos alcoxi se dosifican un 5 % en moles del silano hidrolizado del Ejemplo 10. La ulterior oxidación del Ejemplo 3 no tiene efecto. Se evapora hasta un contenido de sólidos del 10 %.

**Ejemplo 17:**

Se disponen 872,8 g de agua noble y se añaden 105,4 g de NaOH al 50 %. La temperatura se eleva hasta 40 °C. A esta temperatura, se añaden gota a gota en 15 minutos 11,1 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97 %.

Se agita durante 45 minutos a 40 °C, y luego se destilan en 45 minutos 5,3 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden luego en 45 minutos 16 g de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se agita nuevamente durante 1 hora a 40 °C.

Rendimiento: 1000 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico.

**Ejemplo 18:**

Se disponen 479,7 g de agua noble y se añaden 135,3 g de NaOH al 50 %. La temperatura se eleva hasta 40 °C. A esta temperatura se añaden gota a gota en 60 minutos 133,2 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97 %.

Se agita durante 60 minutos a 40 °C, y luego se destilan en 90 minutos 63,2 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden luego en 60 minutos 191,8 g de peróxido de hidrógeno al 35 %. La reacción es fuertemente exotérmica, aumentando la temperatura aquí hasta 60 °C. Nuevamente se agita durante 1 hora a 60 °C. Luego se añaden 1123,2 g de NaOH al 50 %.

5 Rendimiento: 2000 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico.

**Ejemplo 19:**

91,1 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico del Ejemplo 17 se disponen a temperatura ambiente. En esta solución, se dosifican con la mejor mezcla posible 1000 g de una solución al 6 % de sol fresco del Ejemplo 1. El sol de sílice producido se evapora a una temperatura de menos de 60 °C al vacío hasta un contenido de sólidos del 15 %.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación del 0,5 % de silano referido a SiO<sub>2</sub>

**Ejemplo 20:**

15,2 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico del Ejemplo 1 S se disponen a temperatura ambiente. En esta solución, se dosifican con la mejor mezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6 % del Ejemplo 1. El sol de sílice producido se evapora a una temperatura inferior a 60 °C al vacío hasta un contenido de sólidos del 15 %.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación del 0,5 % de silano referido al SiO<sub>2</sub>

**Ejemplo 21:**

20 Se disponen 901,3 g de agua noble y se añaden 55,0 g de NaOH al 99 %. La temperatura se eleva hasta 40 °C. A esta temperatura, se añaden gota a gota en 15 minutos 22,2 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97 %.

Se agita durante aproximadamente 60 minutos a 40 °C hasta generar una solución clara y se destila luego en 45 minutos 10,5 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden luego en 45 minutos 32 g de peróxido de hidrógeno al 33 %. Se agita nuevamente durante 1 hora a 40 °C.

Rendimiento: 1000 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico.

25 **Ejemplo 22:**

91,1 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico del Ejemplo 21 se disponen a temperatura ambiente. En esta solución se dosifican con la mejor mezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6 % del Ejemplo 1. El sol de sílice producido se evapora a una temperatura inferior a 60 °C al vacío hasta un contenido de sólidos del 15 %.

30 Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación del 1 % de silano referido al SiO<sub>2</sub>

**Ejemplo 23:**

Se disponen 811,4 g de agua muy pura y se añaden 62,0 g de NaOH al 99 %. La temperatura se eleva hasta 40 °C. A esta temperatura se añaden gota a gota en 15 minutos 55,5 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97 %.

35 Se agita aproximadamente durante 60 minutos a 40 °C hasta generar una solución clara y se destilan luego en 45 minutos 26,3 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden luego en 45 minutos 79,9 g de peróxido de hidrógeno al 35 %. Se agita nuevamente durante 1 hora a 40 °C.

Rendimiento: 1000 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico.

**Ejemplo 24:**

40 89,2 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico del Ejemplo 23 se disponen a temperatura ambiente. En esta solución se dosifican con la mejor mezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6 % del Ejemplo 1. El sol de sílice producido se evapora a una temperatura inferior a 60 °C al vacío hasta un contenido de sólidos del 15 %.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación del 2,5 % de silano referido al SiO<sub>2</sub>

**Ejemplo 25:**

45 Se disponen 424,9 g de agua muy pura y se añaden 68,5 g de NaOH al 99 %. La temperatura se eleva hasta 40 °C. A esta temperatura en 60 minutos se añaden gota a gota 222 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97 %.



Se agita durante aproximadamente 60 minutos a 40 °C, hasta generar una solución clara y se destila luego en 90 minutos el metanol producido. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden luego en 60 minutos 319,6 g de peróxido de hidrógeno al 35 %. La reacción es fuertemente exotérmica, aumentando la temperatura en este caso hasta 60 °C. Se agita nuevamente durante 1 hora a 60 °C. Luego se añaden 85,6 g de NaOH al 99 %. En este caso, se disuelve nuevamente el precipitado producido primero.

Rendimiento: 1000 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico.

#### **Ejemplo 26:**

49,5 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico del Ejemplo 25 se disponen a temperatura ambiente. En esta solución se dosifican con la mejor mezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6 % del Ejemplo 1. El sol de sílice producido se evapora a una temperatura inferior a 60 °C al vacío hasta un contenido de sólidos del 15 %.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación del 5 % de silano referido al SiO<sub>2</sub>

#### **Ejemplo 27:**

99 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropansulfónico del Ejemplo 26 se disponen a temperatura ambiente. En esta solución se dosifican con la mejor mezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6 % del Ejemplo 1. El sol de sílice producido se evapora a una temperatura inferior a 60 °C al vacío hasta un contenido de sólidos del 15 %.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación del 10 % de silano referido al SiO<sub>2</sub>

#### **Ejemplo 28:**

Se usa un aparato que está compuesto por tres reactores de derrame de vidrio dispuestos uno tras otro y unidos entre sí. El contenido de los reactores de derrame, medido a temperatura de ebullición, es para el recipiente de reacción 1: 783 ml, para el recipiente de reacción 2: 617 ml, para el recipiente de reacción 3: 644 ml.

El contenido de cada recipiente de reacción se mezcla con un agitador de hélice. El calentamiento del contenido del reactor se realiza indirectamente con vapor. Para este fin, se disponen en el interior de los recipientes de reacción serpentines de calefacción con flujo de vapor. Los caldos se llevan a través de un refrigerador de agua, se condensan y luego se mide el volumen del condensado.

En el primero de los tres reactores de derrame, se añadió con un dispositivo de adición una solución acuosa de sol fresco ácido preparada de acuerdo con el documento US-A-2 244 325. El dispositivo de adición se seleccionó de modo tal que la adición también pudiera realizarse en reactores seleccionados individuales. A través del dispositivo de dosificación también era posible la adición de la solución de silano y eventualmente una solución de otra base.

A fin de aumentar la estabilidad en almacenamiento, es decir, la duración de la capacidad de almacenamiento del sol fresco, se enfrió dicha solución a temperaturas de 4–10 °C.

La solución de silano no se enfrió, se usó con la temperatura ambiente.

En los tres recipientes de reacción, se reguló un estado estacionario con un tiempo de permanencia promedio de 14 min en el primer recipiente de reacción, 16 min en el segundo recipiente de reacción y 20 min en el tercer recipiente de reacción. Para ello se añadieron 3200 ml de sol fresco, que se preparó análogamente al Ejemplo 1, con 5,6 % en peso de SiO<sub>2</sub> por hora al primer recipiente de reacción y 260 ml de una solución etanólica al 2,25 % en peso de trimetoxisililpropilmercaptano por hora asimismo en el primer recipiente de reacción y se evaporan 1160 ml de agua/metanol.

Durante el estado estacionario, se regularon en el primer recipiente de reacción 91 °C, en el segundo recipiente de reacción 100 °C y en el tercer recipiente de reacción también 100 °C. La concentración de SiO<sub>2</sub> se modifica del 5,6 % en peso en el primer recipiente de reacción hasta el 9,5 % en peso en el tercer recipiente de reacción durante el estado estacionario.

Después de enfriar el producto, se añade un exceso del 20 % de una solución al 3 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Se obtuvo un sol de sílice parcialmente estructurado de partículas finas que presentaba una densidad de 1,065 g/ml, un valor pH de 9,7, una superficie BET de 480 m<sup>2</sup>/g y un contenido de SO<sub>3</sub>H del 1 % en moles.

#### **Ejemplo 29:**

En el aparato descrito en el Ejemplo 28 se reguló un estado estacionario con un tiempo de permanencia promedio de 14 min en el primer recipiente de reacción, 16 min en el segundo recipiente de reacción y 20 min en el tercer recipiente de reacción por adición de 1600 ml sol fresco con 5,6 % en peso de SiO<sub>2</sub> por hora en el primer recipiente de reacción y 128

ml de una solución etanólica al 2,25 % en peso de trimetoxisililpropilmercaptano por hora asimismo en el primer recipiente de reacción y por evaporación de 390 ml de agua/etanol en el tercer recipiente de reacción.

5 Durante el estado estacionario, se regularon en el primer recipiente de reacción 87 °C, en el segundo recipiente de reacción 100 °C y en el tercer recipiente de reacción también 100 °C. La concentración de SiO<sub>2</sub> se modificó del 5,6 % en peso en el primer recipiente de reacción al 6,1 % en peso en el segundo recipiente de reacción.

Después de 3 horas de correr en estado estacionario, se obtuvo un sol de sílice con SiO<sub>2</sub> al 6,1 % con un valor pH de 8,71 y una superficie BET de 698 m<sup>2</sup>/g.

Después de enfriar el producto, se añade un exceso del 20 % de una solución al 3 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Ejemplo 30:**

10 La eficacia de los compuestos de los Ejemplos 2, 3, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 22, 24, 26 y 27 se determinó de manera conocida por determinación de las velocidades de drenaje en un equipo Mútek DFS 03, tamiz 60 / 0,17.

Como estándar sirvió el sol de sílice no modificado del Ejemplo 2. Su eficacia se fijó en el 100 %.

**Realización de la prueba de drenaje**

15 A fin de lograr una diferenciación óptima, así como una comparabilidad entre las distintas series de pruebas, se mantiene un perfil de dosificación y agitación automatizado. Para la evaluación, se usa un equipo de la empresa Mútek (DFS 03) (Dynamic Filtration System); con este equipo es posible, por ejemplo, establecer perfiles de agitación en función del tiempo y cizallar el material dispuesto con hasta 1500 rev/min.

20 Como sistema modelo para las pruebas, se usó una mezcla de fibras largas y cortas con un aditivo de relleno del 20 % (58,35 % de fibras cortas blanqueadas y 25 % de espuma celular de fibras largas blanqueada, 16,65 % de carbonato de calcio precipitado GCC). La densidad preferida del material es del 0,5 %. Como sistema de referencia se combinó una poliacrilamida con una cationocidad del 20 % y una viscosidad de Brookfield de 3,91, medida en NaCl 1 molar al 0,1 % a 60 rpm, con las micropartículas. Para la medición del drenaje (y la retención) con DFS – 03, se usa la poliacrilamida en una concentración del 0,075 % en peso y la micropartícula en una concentración del 0,08 % en peso en cada caso referido al material.

25 Para la medición del drenaje con el DFS – 03 se dispone el material bajo agitación (500 rpm) y se dosifica una solución de la poliacrilamida, que se preparó tal como se describe más abajo, después de 10 s. Al cabo de 20 s, se cizalla durante otros 20 s a 1200 rpm y luego se añade la micropartícula. Después de una fase de mezcla (200 rpm, 10 s) y otra fase de cizallamiento (500 rpm, 10 s), se abre la válvula debajo del tamiz (ancho de malla: 0,25 mm) y se mide el tiempo de drenaje. El tiempo de drenaje de la muestra cero era de aproximadamente 60 s.

30 Pesaje:

En 99,6 g de agua (agua del grifo) se esparcen 0,4 g de la poliacrilamida bajo agitación, se agita durante 15 minutos (agitador magnético 300 rev/min), luego se deja reposar durante 1/2 hora para hinchamiento (se detiene el agitador).

Luego se completa hasta 400 g (solución al 0,1 %) y se agita a 500 rev/min durante aproximadamente 2,5 horas hasta que todo se haya disuelto por completo.

35 Resultaron los siguientes aumentos de eficacia:

**Tabla**

Sol de sílice del Ejemplo	Contenido de azufre en % en moles referido al SiO <sub>2</sub> del sol de sílice	Aumento de la velocidad de drenaje en %	Tamaños de partículas [nm]	Valor S **	Superficie [m <sup>2</sup> /g] *
2	0	100	3–35	64	545
3	1	103	5–40	67	574
5	2,5	115	3–40	60	515
7	5	140	5–40	48	469
11	1	103	5–40	62	520
12	2,5	110	3–40	59	580
13	5	152	5–40	50	414

14	1	104	3-40	65	530
15	2,5	114	3-40	63	545
16	5	158	5-40	47	570
19	0,5	120	2-7	24,2	835
20	0,5	125	2-7	25,0	854
22	1	124	2-7	32	854
24	2,5	120	2-7	35,3	622
26	5	130	2-7	32,5	874
27	10	140	2-7	41	867

5 \* Para ello se mezcla una cantidad definida del sol de sílice (5 g de sólido referido al SiO<sub>2</sub>) con 350 ml de solución de NaCl (0,286 kg/l) y 2 ml de HCl 1 M y se completa con agua desionizada hasta 500 ml. El sol de sílice diluido tiene un valor pH de aproximadamente 2 y una concentración de NaCl de 4,9 M/l. 150 ml del sol de sílice diluido se titulan a una temperatura definida con una solución 0,1 M de NaOH. Se calcula el consumo V (ml) de entre pH = 4 y un pH final (EP) de aproximadamente 9. La superficie específica S<sub>esp</sub> en m<sup>2</sup>/g se realiza según la fórmula: S<sub>esp</sub> = 23 \* V - 25. El pH final de la titulación EP se determina con un sol de calibración, siendo conocidos la superficie específica y así el consumo teórico de NaOH V<sub>t</sub>. En la preparación de las muestras para la medición BET, se diluye el sol de calibración con agua desionizada hasta aproximadamente el 5 % y se regula con un intercambiador iónico hasta un pH < 5. Luego se filtra el intercambiador iónico y el filtrado se regula con lejía de sosa exactamente a pH = 5. La muestra se congela y descongela en tres ciclos de congelamiento a < - 10 °C en cada caso por completo, a fin de secarse luego a 110 °C.

15 \*\* La viscosidad relativa se determina por medio del viscosímetro de Ostwald y a partir de ella se calcula la fracción volumétrica relativa de la fase dispersa. Según Iler et al., conociendo la concentración del sólido, se obtiene entonces el valor S. El valor S da la proporción de sílice en la fase dispersa en porcentaje en peso. Preparación de las muestras: antes de la medición de la viscosidad, se regulan las muestras alcalinas en pH 2. Para ello se colocan las muestras en un intercambiador iónico fresco para intercambiar al mismo tiempo iones sodio por protones. Luego se filtra y se regula con HCl 1 N en pH 2. La concentración de sílice se calcula de forma gravimétrica.

**REIVINDICACIONES**

1. Soles de sílice con contenido de grupos de ácido sulfónico con un tamaño medio de partícula, medido según MET, de 2–45 nm, con preferencia, de 2–20 nm.
- 5 2. Soles de sílice de acuerdo con la reivindicación 1 con un contenido de azufre, referido al SiO<sub>2</sub> del sol de sílice del 0,1 al 30 % en moles, con preferencia, del 0,1 al 8 % en moles, en especial del 1 al 5 % en moles.
3. Soles de sílice de acuerdo con la reivindicación 1 y/o la reivindicación 2, caracterizados porque poseen un radical de la fórmula  $-(CH_2)_3-SO_3M$ , en donde M representa H, álcali, álcali térreo o amonio.
4. Procedimiento para la producción de soles de sílice de acuerdo con la reivindicación 1 y/o la reivindicación 2, caracterizado porque se hace reaccionar un sol de sílice sin grupo SO<sub>3</sub>M, en donde M tiene el significado anterior,
  - 10 a) con un compuesto con contenido de grupos SO<sub>3</sub>M o
  - b) con un compuesto que contiene un grupo funcional y el grupo funcional en sí se convierte en un grupo SO<sub>3</sub>M, en especial se hace reaccionar con compuestos de mercapto y se oxida el compuesto de mercapto obtenido, o
  - c) se hace reaccionar con un compuesto que contiene un grupo funcional y el sol de sílice así derivado se sigue haciendo reaccionar con un compuesto que contiene grupos SO<sub>3</sub>M,
- 15 en donde la reacción se realiza en un medio acuoso con un contenido de agua de al menos el 75 % en peso en al menos una de las etapas a), b) o c), referido a la masa de la correspondiente mezcla de reacción.
5. Sol de sílice de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que se puede obtener según uno de los procedimientos de acuerdo con la reivindicación 4.
6. Papel, caracterizado porque contiene un sol de sílice de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3 ó 5.