

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 951**

51 Int. Cl.:
C01B 33/143 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 17/68 (2006.01)
C02F 1/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **98928775 .0**
96 Fecha de presentación: **08.06.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **0989956**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2000**

54 Título: **Proceso para la preparación de microgeles de polisilicato**

30 Prioridad:
09.06.1997 SE 9702207
09.06.1997 US 49105 P
09.06.1997 EP 97850092
19.06.1997 EP 97850101
04.07.1997 EP 97850109

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.06.2012

73 Titular/es:
AKZO NOBEL N.V.
VELPERWEG 76, POSTBUS 9300
6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:
PERSSON, Michael;
TOKARZ, Marek y
SIKKAR, Rein

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 383 951 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

Proceso para la preparación de microgeles de polisilicato

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de microgeles de polisilicato.

Antecedentes

5 Los microgeles de polisilicato, aluminados de manera opcional, se conocen en la técnica como coadyuvantes de drenaje y retención en la fabricación de papel y productos celulósicos similares. Los microgeles comprenden disoluciones o dispersiones de partículas primarias, basadas en sílice muy pequeñas, normalmente con un tamaño de 1 a 2 nm de diámetro y que presentan un área superficial específica elevada, típicamente al menos aproximadamente 1000 m²/g, que se unen juntas para dar lugar a cadenas individuales para formar estructuras de red tridimensionales.

De manera general, la preparación de microgeles de polisilicato y polisilicato aluminado comprende acidificar una disolución acuosa diluida de un silicato de metal alcalino por medio del uso de un ácido o de un intercambiador iónico ácido, envejecer la mezcla acidificada y posteriormente diluir más la mezcla envejecida hasta una concentración de sílice no mayor que 2 % en peso. Los microgeles basados en sílice presentan normalmente una pobre estabilidad y se requiere una dilución elevada para evitar la formación de gel de los microgeles. Debido a los problemas de estabilidad asociados a estos productos, y al coste prohibitivo del transporte de las disoluciones estables, pero extremadamente diluidas que contienen aproximadamente 0,5 % en peso o menos de sílice, preferentemente se preparan microgeles de polisilicato en el punto de uso deseado, por ejemplo en el molino de papel. Las unidades de producción o generadores para la preparación de microgeles de polisilicato de forma continua que se pueden instalar en el molino de papel se conocen en la técnica. De este modo, se pueden preparar los microgeles obtenidos y se pueden introducir de manera continua en las reservas que contienen fibras celulósicas y en la sustancia de relleno objeto de drenaje. No obstante, cualquier alteración en la unidad de producción, por ejemplo variaciones en la calidad y/o cantidad del microgel producido, modifica el rendimiento de drenaje y retención del producto que puede afectar de manera negativa al proceso de fabricación de papel, produciendo de este modo productos celulósicos de calidad desigual.

La invención

De acuerdo con la presente invención se ha encontrado que se pueden preparar microgeles de polisilicato de manera ventajosa poniendo en contacto partículas de una sal AB con un silicato acuoso o una disolución de polisilicato, o iones de A con iones de B en presencia de una disolución de silicato acuoso o polisilicato, representando AB una sal precipitada, en la que AB se puede conformar y precipitar en la fase acuosa y el contacto de la sal AB o de los iones A y B con la disolución de silicato o de polisilicato favorece la formación de microgel de polisilicato. El proceso se puede llevar a cabo mezclando los iones A y B y la disolución de silicato o de polisilicato como tres componentes por separado; también es posible llevar a cabo el proceso incorporando el ion A a la disolución de silicato o de polisilicato y mezclando la disolución con el ion B, donde la sal AB se puede formar y puede precipitar en la fase acuosa y favorece la formación del microgel de polisilicato. De manera más específica, la invención se refiere a un proceso para la preparación de microgeles de polisilicato que se caracteriza por que comprende mezclar partículas de una sal AB con una disolución de silicato o de polisilicato, o mezclar un ion A con un ion B en presencia de disolución de silicato o de polisilicato en el que la sal AB se precipita en la fase acuosa, usando un ácido para obtener un pH en las mezclas dentro del intervalo de 5 a 11, representando dicha sal AB una sal apta para precipitación que presenta un valor de pK_s de al menos 4, medido a 20 °C en agua.

De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de microgeles de polisilicato que emplea disoluciones de silicato y polisilicato de concentración elevada, es decir, disoluciones que contienen SiO₂. Las disoluciones de silicato y polisilicato de concentración elevada actúan como precursores para los microgeles de polisilicato. Las disoluciones de silicato o de polisilicato, que de manera opcional contiene un ión de sal apta para precipitación, es decir, precursores de microgel de polisilicato, exhiben una estabilidad elevada y se pueden preparar fácilmente y transportar en concentraciones de SiO₂ considerablemente mayores en comparación con los microgeles de polisilicato conocidos previamente. Se pueden preparar disoluciones basadas en sílice de concentración elevada en condiciones controladas en una planta destinada a dicha producción y se pueden transportar en forma de producto concentrado hasta el molino de papel de forma económicamente atractiva. Simplemente mezclando las partículas de AB o los iones A y B de la sal AB apta para precipitación con la disolución de silicato o de polisilicato, o mediante la adición del contra-ión de la sal B apta para precipitado, por ejemplo en forma de disolución acuosa, sobre el producto de concentración elevada que contiene el ion A, o viceversa, se pueden formar los microgeles de polisilicato listos para uso, por ejemplo como coadyuvantes de drenaje y retención en la fabricación de papel. En la presente aplicación, se puede instalar un tanque de almacenamiento para el precursor de microgel de polisilicato de concentración elevada en el punto de uso deseado, lo que resulta más atractivo económicamente que la instalación de una unidad de producción o generador completo de microgel de polisilicato. De este modo, la presente invención ofrece beneficios técnicos y económicos considerables. Además, el producto de concentración elevada que contiene el ion A de la presente invención se puede añadir a una suspensión que contiene el contra-ión deseado y las fibras celulósicas, por ejemplo con agua blanca para su recirculación en le

proceso de fabricación de papel, en el que se pueden formar microgeles de polisilicato al tiempo que se produce la recirculación del agua blanca hasta la suspensión de fibra objeto de drenaje. La presente aplicación que usa el material basado en sílice de concentración elevada como precursor para la formación in situ de microgeles de polisilicato representa un avance importante en la técnica.

5 Se puede escoger la disolución acuosa de silicato o de polisilicato a usar en el proceso de la presente invención a partir de cualquier sal de silicato soluble en agua tal como silicato de sodio o potasio, o vidrio soluble de sodio o de potasio. Estos se encuentran disponible con proporciones molares variables de SiO_2 con respecto a Na_2O o K_2O y normalmente la proporción molar se encuentra dentro del intervalo de 1,5:1 a 4,5:1, de la manera más frecuente de aproximadamente 2,5:1 a 3,9:1. Preferentemente, el silicato de metal alcalino es un silicato de sodio. Normalmente, 10 las disoluciones acuosas de silicato de metal alcalino son alcalinas y presentan un pH de aproximadamente 13 o por encima de 13. Normalmente, la disolución de silicato de metal alcalino presenta un contenido de SiO_2 de al menos 1 % en peso y normalmente el contenido de SiO_2 se encuentra dentro del intervalo de 5 a 35 % en peso, de manera apropiada por encima de 10 % y preferentemente dentro del intervalo de 15 a 30 % en peso.

15 La disolución acuosa de silicato o de polisilicato a usar en el proceso de la presente invención también se puede escoger a partir de un polisilicato soluble en agua tal como un polisilicato de sodio o potasio, preferentemente polisilicato de sodio. Los polisilicatos solubles en agua se conocen en la técnica. El polisilicato puede presentar una proporción molar elevada de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$, por ejemplo dentro del intervalo de 3:1 a 50:1, de manera apropiada de 4:1 a 30:1 y preferentemente de 4,5:1 o de 5:1 a 20:1. El polisilicato puede presentar una proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, en la que M es un metal alcalino, por ejemplo, Li, Na, K y sus mezclas, dentro del intervalo de 2:1 a 50:1, de manera apropiada de 2,2:1 a 30:1 y preferentemente de 3:1 a 20:1. De manera general, la disolución de polisilicato acuosa 20 presenta un pH por debajo de 14, de manera apropiada por debajo de 13 y preferentemente por debajo de 12. De manera apropiada, el pH se encuentra por encima de 9.

25 Se pueden preparar polisilicatos apropiados mezclando una disolución acuosa de silicato de metal alcalino, por ejemplo como se ha descrito anteriormente, con una fase acuosa de material basado en sílice. Se pueden escoger los materiales basados en sílice apropiados a partir de una amplia variedad de materiales silíceos, opcionalmente aluminados, que incluyen sílices dispersas tales como, por ejemplo, soles basados en sílice, por ejemplo, soles acuosos estabilizados con álcalis que comprenden partículas coloidales de sílice, sílice modificada con aluminio o silicato de aluminio, sílice pirógena, geles de sílice, sílices precipitadas, disoluciones acidificadas de silicatos de metal alcalino, opcionalmente aluminados, por ejemplo poli(ácido silícico), ácido silícico polimérico, sílice activa o 30 activada, polisilicatos, opcionalmente aluminados, tal como polialuminosilicatos, así como suspensiones de arcillas que contiene sílice de tipo esmectita. La disolución acuosa del material basado en sílice puede presentar un pH dentro del intervalo de 1 a 11. En un aspecto preferido de la presente invención, el pH del material acuoso basado en sílice se encuentra dentro del intervalo de 1,5 a 4. En otro aspecto de la presente invención, el pH del material acuoso basado en sílice se encuentra dentro del intervalo de 4 a 11,0, normalmente de 4,5, de manera apropiada de 35 6,5 y del modo más preferido de 7 hasta 11,0, preferentemente hasta 10,6.

Normalmente, la disolución de polisilicato resultante presenta un contenido de SiO_2 de al menos 1 % en peso y normalmente de la menos 5 % en peso. De manera apropiada, el contenido de SiO_2 es de al menos 10 % en peso, preferentemente de al menos 15 % en peso y del modo más preferido de al menos 17,5 % en peso. Normalmente, el límite superior es de aproximadamente 50 % en peso, de manera apropiada de aproximadamente 35 % en peso y 40 en la mayoría de los casos de aproximadamente 30 % en peso. Si se desea, tras la precipitación, se puede someter la disolución acuosa de polisilicato a un tratamiento adicional tal como intercambio iónico y/o concentración. Esto puede resultar ventajoso con el fin de proporcionar productos que presenten estabilidad de almacenamiento mejorada y/o una concentración más elevada. La concentración se puede llevar a cabo por medio de métodos conocidos, por ejemplo por medio de un proceso de membrana o de evaporación de agua.

45 En el proceso de la presente invención, la disolución acuosa de silicato o de polisilicato se mezcla con partículas de la sal AB. Preferentemente, las partículas son coloidales, es decir, se encuentran en el intervalo de tamaño de partícula coloidal, por ejemplo menos que $1\ \mu\text{m}$, de manera apropiada menos que 500 nm y preferentemente dentro del intervalo de 100 nm a 1 nm. Se pueden usar las partículas AB en forma sólida aunque generalmente es preferible usar una fase acuosa que contiene partículas de AB, por ejemplo en forma de un sol o de suspensión. En 50 otra realización de la presente invención, se mezclan iones de A y B en presencia de la disolución acuosa de silicato o de polisilicato. Se pueden añadir los iones de A y B a la zona de mezcla en forma de sales AC y DB, respectivamente. En otra realización preferida de la presente invención, uno de los iones A o B de la sal AB se encuentra presente en la disolución de silicato o de polisilicato, por ejemplo en forma de sal AC o de sal DB. Cuando se mezcla la disolución de silicato o de polisilicato que comprende, por ejemplo, el ion A con el ion B, o viceversa, se 55 puede formar un precipitado AB. Esto se puede llevar a cabo mediante la adición de una sal AC a la disolución de silicato o de polisilicato y posteriormente adición de DB a la disolución o mezcla que contiene AC. Contenidos apropiados de SiO_2 y valores de pH de las disoluciones de silicato y polisilicato que contiene el ion A o el ion B incluyen los descritos anteriormente con respecto a las disoluciones acuosas de silicato o de polisilicato.

60 La sal AB es una sal que presenta un pK_s de al menos 4, de manera apropiada de al menos 6 y preferentemente de al menos 8, medido a $20\ ^\circ\text{C}$ en agua. El término AB, según se usa en el presente documento, significa que incluye

una sal y/o un par iónico de ion(es) positivo(s) A y ion(es) negativo(s) B. De manera apropiada los ABs incluyen sales inorgánicas, por ejemplo sales de metales o fosfatos, carbonatos y sulfatos. De manera apropiada, los ABs incluyen fosfato de aluminio, carbonato de hierro, hidróxido de hierro, fosfato de hierro, sulfato de magnesio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, fosfato de magnesio, sulfato de calcio, carbonato de calcio, fosfato de calcio, silicato de calcio, sulfato de estroncio, carbonato de estroncio y carbonato de cinc. Carbonato de calcio y sulfato de calcio son particularmente preferidos. Sales orgánicas apropiadas de AB incluyen oxalatos de magnesio y de cinc. La disolución acuosa de silicato o de polisilicato también se puede mezclar con partículas de AB que sean un polímero orgánico o inorgánico microparticulado que presente un(unos) grupo(s) cargado(s) A y contraion(es) B, preferentemente un polímero orgánico. Preferentemente, las partículas orgánicas se encuentran dentro del intervalo coloidal de tamaño de partícula, como se ha descrito anteriormente. Grupos cargados apropiados del tipo A para polímeros orgánicos catiónicos incluyen amonio y sulfonio con contra-iones apropiados de tipo B que incluyen los mencionados anteriormente y cloruro, bromuro y sulfato. Grupos cargados de tipo A para polímeros orgánicos aniónicos incluyen ácidos carboxílico y sulfónico con contra-iones apropiados de tipo B que incluyen los mencionados anteriormente y protones y amonio.

Preferentemente, la sal AC es una sal soluble en agua y preferentemente también soluble en la disolución de silicato o de polisilicato. Se puede añadir la sal AC en forma de sustancia sólida o como disolución acuosa. El término "AC", según se usa en el presente documento, significa que incluye una sal y/o un par iónico de ion(es) positivo(s) A e ion(es) negativo(s) C. Iones A apropiados incluyen los mencionados anteriormente y notablemente calcio y magnesio. Iones C apropiados incluyen cloruro, nitrato, formiato y acetato. ACs apropiados incluyen cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, formiato de magnesio, acetato de magnesio y acetato de magnesio. De manera opcional, por ejemplo en el caso en el que la disolución de silicato o de polisilicato contenga la sal de AC, se puede tratar con un agente de formación de complejos para evitar la precipitación de la sal que contiene A antes del contacto con B. Ejemplos de agentes de formación complejos apropiados que se pueden usar cuando A es un ión metálico tal como, por ejemplo, Ca o Mg incluyen EDTA, ácido cítrico, glucosa, sacarosa, polioles, HEDP, DTPA, etc. Normalmente, el agente de complejación se usa en una cantidad que resulta eficaz para evitar la precipitación de la sal del ion A. De manera apropiada la relación molar del agente de formación de complejos con respecto a A se encuentra dentro del intervalo de 5:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2. La proporción molar de SiO_2 :A en la disolución de silicato o de polisilicato, o en la zona de mezcla en la que los iones A y B se ponen en contacto en presencia de la disolución de silicato o de polisilicato, puede variar a lo largo de intervalo amplio y normalmente es menor que 5000:1, con frecuencia menor que 2000:1 y más frecuentemente menor que 1000:1, y con frecuencia mayor que 1:1. En muchos casos, es de 500:1, de manera apropiada de 50:1 y preferentemente de 25:1, hasta 1:1, de manera apropiada hasta 2:1 y preferentemente hasta 5:1.

Preferentemente, la sal DB es una sal soluble en agua y preferentemente también es soluble en la disolución de silicato o de polisilicato. Se puede añadir la sal de DB en forma de sustancia sólida o en forma de disolución acuosa, preferentemente una disolución. El término "DB", según se usa en el presente documento, significa que incluye una sal y/o par iónico de ion(es) positivo(s) D e ion(es) negativo(s) B. Iones D apropiados incluyen metales alcalinos tales como sodio y potasio. Iones B apropiados incluyen los mencionados y notablemente carbonatos, sulfatos y fosfatos. DBs apropiados incluyen carbonato de sodio, hidrogeno carbonato de sodio, sulfato de sodio, hidrogeno sulfato de sodio, fosfato de sodio e hidrogeno fosfato de sodio. DBs apropiados también se pueden escoger entre ácidos protónicos que comprenden hidrógeno(s) D y el ion B tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Preferentemente, los ácidos se añaden en forma de disolución acuosa ácida diluida. El ion B también se puede escoger entre carbonato que se origina a partir de dióxido de carbono que se puede introducir poniendo la disolución en contacto con dióxido de carbono en forma sólida, líquida o gaseosa, bien en forma pura o diluida, por ejemplo a través de absorción a partir del aire. La proporción molar de SiO_2 :B en la disolución de silicato o de polisilicato, o en la zona de mezcla en la que los iones A y B se ponen en contacto en presencia de la disolución de silicato o de polisilicato, puede variar a lo largo de un amplio intervalo y normalmente es de menos que 5000:1, con frecuencia menos que 2000:1 y más frecuentemente menos que 1000:1, y con frecuencia mayor que 1:1, en muchos casos es de 500:1, de manera apropiada de 50:1 y preferentemente de 25:1, de manera apropiada hasta 2:1 y preferentemente hasta 5:1.

La sal DC, formada de manera opcional en el presente proceso por medio de introducción de AC y DB, es preferentemente una sal soluble en agua y preferentemente también soluble en la disolución de silicato y de polisilicato. El término "DC", según se usa en el presente documento, significa que incluye una sal y/o par iónico de ion(es) positivo(s) D e ion(es) negativo(s) C. Ds y Cs apropiados incluyen los mencionados anteriormente.

Cuando se mezclan partículas de AB con la disolución de silicato o polisilicato de acuerdo con una realización preferida de la invención, se puede variar la proporción molar de SiO_2 :B a lo largo de un intervalo amplio y normalmente es de menos que 5000:1, con frecuencia menos que 2000:1 y más frecuentemente menos que 1000:1, y con frecuencia mayor que 1:1; en muchos casos es de 500:1, de manera apropiada de 50:1 y preferentemente de 25:1, hasta 1:1, de manera apropiada hasta 2:1 y preferentemente hasta 5:1. Cuando se pone en contacto A con B en presencia de la disolución de silicato o de polisilicato de acuerdo con la invención, las concentraciones de A y B se escogen de forma que el producto de las concentraciones molares ($[A]$ por $[B]$) de la mezcla resultante supere el producto de solubilidad (pK_s) de la mezcla, siendo el valor de pK_s al menos 4, medido a 20 °C en agua.

El proceso de mezcla de acuerdo con la invención puede tener lugar a una temperatura de 10 a 90 °C, preferentemente de 20 a 50 °C. En el proceso de mezcla, el pH de la mezcla es de 5 a 11. Ácidos apropiados que se pueden usar en el proceso de mezcla para obtener el valor o intervalo de pH deseado incluyen ácido convencionales, tales como, por ejemplo, ácidos inorgánicos tales como H₂SO₄, HCl, etc. y ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, etc.

Los iones A y B, como se ha descrito anteriormente, se pueden introducir por supuesto en la disolución de silicato o de polisilicato en orden inverso, es decir, introduciendo en primer lugar el ion B, por ejemplo en forma de sal DB, de manera opcional en combinación con el agente de formación de complejos, por ejemplo como se ha descrito anteriormente, en la disolución de silicato o de polisilicato y posteriormente añadiendo el ion A a la disolución que contiene B, formando de este modo AB y microgeles de polisilicato.

De manera apropiada, el proceso de mezcla de acuerdo con la presente invención comprende introducir partículas de AB en forma de material microparticulado muy fino, o provoca la formación de la sal AB y preferentemente precipita en forma de material microparticulado muy fino, estimulando de este modo la formación del microgel de polisilicato. Preferentemente, el microprecipitado de AB comprende partículas dentro del intervalo coloidal de tamaño de partícula, como se ha descrito anteriormente. Se piensa que al menos parte de las micropartículas AB introducidas y/o precipitadas quedan recubiertas por el material de polisilicato, y que las micropartículas de AB actúan como núcleo para la formación de micropartículas de sílice. El microgel de polisilicato obtenido por medio del proceso se puede describir como dispersión acuosa o disolución, preferentemente coloidal, de material microparticulado basado en sílice que comprende partículas muy pequeñas, preferentemente de 1-2 nm de diámetro, que preferentemente se unen juntas en cadenas o redes para formar estructuras tridimensionales. Los microgeles de polisilicato acuoso también pueden contener partículas grandes dependiendo, entre otros, de los materiales de partida usados en la preparación de los microgeles. Preferentemente, el microgel de polisilicato es de naturaleza aniónica. De manera apropiada, el área superficial específica de las micropartículas basadas en sílice, el microgel, es de al menos 1000 m²/g y normalmente de hasta aproximadamente 1700 m²/g. Se puede medir el área superficial específica por medio de valoración con NaOH de forma conocida, por ejemplo, como se describe por parte de Sears en Analytical Chemistry 28(1956):12, 1981-1983 y en la patente de EE.UU. N°. 5.176.891. El área superficial específica representa el área superficial específica media de las partículas.

Los microgeles de polisilicato acuoso obtenidos por medio del proceso de mezcla pueden presentar un contenido de SiO₂ de 0,1 a 10 % en peso. En una realización preferida de la invención, el proceso de mezcla se lleva a cabo en el punto de uso deseado de los microgeles de polisilicato, por ejemplo en el molino de papel. En una realización preferida, la disolución de silicato o de polisilicato, que contiene de manera opcional uno de los iones de la sal AB apta para precipitación tal como, por ejemplo, carbonato, sulfato o fosfato que se introduce de manera apropiada en la disolución en forma de DB como se ha descrito anteriormente, se mezcla con el agua blanca que contiene los iones de calcio. El agua blanca se puede someter a cualquier etapa de purificación, por ejemplo cualquiera de las usadas comúnmente en la técnica para retirar fibras, sustancias de relleno, material particulado, sustancias orgánicas disueltas y/o coloidales, tal como precipitación, sedimentación, flotación y filtración, antes del contacto con la disolución de silicato o de polisilicato de la presente invención. Los microgeles de polisilicato formados se pueden introducir a continuación en la reserva de fibra objeto de drenaje. También es posible la adición de la disolución de silicato o de polisilicato de forma directa sobre la disolución acuosa o suspensión objeto de drenaje o floculación, con la condición de que la sal AB se pueda formar in situ. Los microgeles de polisilicato también se pueden formar en modo de pre-mezcla en el que se pone en contacto una corriente de silicato o polisilicato que contiene A con una corriente acuosa de B, introduciéndose la corriente resultante en la disolución acuosa o en la suspensión objeto de drenaje o floculación.

Los microgeles de polisilicato resultan apropiados para su uso como agentes de floculación, por ejemplo en la producción de pasta de papel y papel y dentro del campo de la purificación de agua, tanto para la purificación de diferentes tipos de agua residual como para la purificación, de manera específica, de agua blanca procedente de la industria de pasta papelera y de papel. Se pueden usar los microgeles de polisilicato como agentes de floculación en combinación con polímeros orgánicos que se pueden escoger entre polímeros aniónicos, anfóteros, no iónicos y catiónicos y sus mezclas. El uso de dichos polímeros como agentes de floculación resulta bien conocido en la técnica. Los polímeros pueden proceder de fuentes naturales o sintéticas, y pueden ser lineales o ramificados. De manera general, ejemplos de polímeros incluyen almidones aniónicos, anfóteros y catiónicos, gomas guar aniónicas, anfóteras y catiónicas y polímeros basados en acrilamida aniónicos, anfóteros y catiónicos, así como también poli(cloruro de dialildimetil amonio) catiónico, poli(iminas de etileno) catiónicas, poliaminas catiónicas, poliamidoaminas catiónicas, polímeros catiónicos basados en vinilamida, melamina-formaldehído y resinas de urea y formaldehído. De manera apropiada, el microgel de polisilicato se usa en combinación con al menos un polímero catiónico o anfótero, preferentemente un polímero catiónico. Almidón catiónico y poli(acrilamida catiónica) son polímeros particularmente preferidos. Incluso si se puede usar un orden de adición arbitrario, es preferible que el polímero o polímeros se añadan a la pasta papelera, reserva o agua antes que los microgeles de material basado en sílice/polisilicato.

El campo preferido de uso para los microgeles de polisilicato, en combinación con el polímero que se ha descrito anteriormente, es para la mejora del drenaje y/o la retención en la fabricación de papel, es decir, el uso como

coadyuvantes de drenaje y/o retención en la fabricación de papel.

5 Cuando se usan los microgeles de polisilicato en combinación con un polímero orgánico principal como se ha comentado anteriormente, resulta más preferido usar al menos un purgador de impurezas aniónicas (ATC). Los ATCs se conocen en la técnica como agentes de neutralización para las sustancias aniónicas nocivas presentes en la reserva. De este modo, los ATCs pueden mejorar la eficacia de otros aditivos usados en el proceso. De esta forma, combinaciones más apropiadas de polímeros que se pueden co-usar con microgeles de polisilicato incluyen ATC en combinación con un polímero de elevado peso molecular, por ejemplo, almidón catiónico y/o poli(acrilamida catiónica, poli(acrilamida aniónica así como también almidón catiónico y/o poli(acrilamida catiónica en combinación con poli(acrilamida aniónica. ATCs apropiados incluyen polielectrolitos catiónicos, especialmente polímeros orgánicos catiónicos, altamente cargados, con bajo peso molecular tales como poliaminas, polietileniminas, homo- y copolímeros basados en cloruro de dialildimetil amonio, (met)acrilamidas y (met)acrilatos. Normalmente, los ATCs se añaden a la reserva antes que el(los) otro(s) polímero(s). De manera alternativa, el polímero de ATC se puede añadir de forma simultánea con el(los) otro(s) polímero(s), bien por separado o en forma de mezcla. Las mezclas que comprende polímero de ATC y polímero catiónico de alto peso molecular resultan particularmente preferidas.

15 La cantidad de microgel de polisilicato o de material basado en sílice que se añade a la reserva, o la suspensión de fibras celulósicas, puede variar dentro de límites amplios que dependen de, entre otras cosas, el tipo de reserva y el tipo de microgeles de polisilicato usados. Normalmente, la cantidad es de al menos 0,01 kg/tonelada y con frecuencia de al menos 0,05 kg/tonelada, calculado como SiO₂ y basado en el sistema de reserva seco, es decir, las fibras celulósicas y sustancias de relleno opcionales. El límite superior puede ser de 8 kg/tonelada y de manera apropiada de 5 kg/tonelada. Normalmente, la dosificación del material basado en sílice, se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 2 kg/tonelada.

25 La dosificación del polímero orgánico en la reserva se puede variar sobre un intervalo amplio dependiendo, entre otras cosas, del tipo de polímero o polímeros usados y de si se desean otros efectos, por ejemplo, resistencia de papel en húmedo y en seco. Normalmente, se usa al menos 0,005 kg de polímero por tonelada de fibras secas y sustancias de relleno opcionales. Para los polímeros catiónicos sintéticos, tales como por ejemplo poli(acrilamida sintética, normalmente se usan cantidades de al menos 0,005 kg/tonelada, calculado en seco como fibras secas y sustancias de relleno opcionales, de manera apropiada de 0,01 a 3 y preferentemente de 0,03 a 2 kg/tonelada. Para los polímeros catiónicos basados en carbohidratos, tales como almidón catiónico y goma guar catiónica, normalmente se usan cantidades de al menos 0,05 kg/tonelada, calculado en seco sobre fibras secas y sustancias de relleno opcionales. De manera apropiada, para estos polímeros las cantidades son de 0,1 a 30 kg/tonelada y preferentemente de 1 a 15 kg/tonelada.

35 Preferentemente, los microgeles de polisilicato se usan como coadyuvantes de retención y/o drenaje en combinación con al menos un polímero orgánico, como se ha descrito anteriormente, y al menos un compuesto de aluminio. Se pueden usar los compuestos de aluminio para mejorar más el rendimiento de retención y/o drenaje de los aditivos de reserva que comprenden microgeles de polisilicato. Sales de aluminio apropiadas incluyen alumbre, aluminatos, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y poli(compuestos de aluminio), tales como poli(cloruros de aluminio), poli(sulfatos de aluminio), poli(compuestos de aluminio) que contiene iones tanto cloruro como sulfato, poli(silicatos-sulfatos de aluminio) y sus mezclas. Los poli(compuestos de aluminio) también pueden contener otros aniones, por ejemplo aniones de ácido fosfórico, ácidos orgánicos tales como ácido cítrico y ácido oxálico. Sales de aluminio preferidas incluyen aluminato de sodio, alumbre y poli(compuestos de aluminio). El compuesto de aluminio se puede añadir, de forma simultánea con o después de la adición de microgeles de material basado en sílice/polisilicato. En muchos casos, con frecuencia es preferible incorporar el compuesto de aluminio de forma temprana en el sistema de reserva antes que los otros aditivos. De manera alternativa, o de manera adicional, se puede añadir el compuesto de aluminio de forma simultánea con los microgeles de material basado en sílice/polisilicato, bien por separado o en forma de mezcla.

45 La cantidad de compuesto de aluminio que se añade a la suspensión puede depender del tipo de compuesto de aluminio usado y de si se desean otros efectos. Por ejemplo, se conoce bien la utilización de compuesto de aluminio como precipitantes para los tamaños basados en colofonia. De manera deseable, la cantidad de compuesto de aluminio añadida a la reserva debe ser al menos de 0,001 kg/tonelada, calculado como Al₂O₃ y basado en las fibras secas y sustancias de relleno opcionales. De manera apropiada, la cantidad se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 5 kg/tonelada y preferentemente dentro del intervalo de 0,05 a 1 kg/tonelada.

55 El proceso de fabricación de papel se pueden usar para producir productos celulósicos en forma de lámina o de red, tal como por ejemplo láminas de pasta papelera y papel. Es preferible que el proceso se use para la producción de papel. El término "papel", según se usa en el presente documento, por supuesto incluye no solo papel y su producción, sino también otros productos de lámina o de tipo red, tal como por ejemplo cartón, y su producción. Se puede usar el proceso de fabricación de papel en la generación de productos de tipo lámina o red a partir de diferentes tipos de suspensiones que contiene fibras celulósicas y la suspensión, o reserva, debe contener de manera apropiada al menos 50 % en peso de dichas fibras, basado en la sustancia seca. La suspensión puede estar basada en fibras a partir de pasta papelera, tal como pasta papelera de sulfato y sulfito, pasta papelera termomecánica, pasta papelera químio-termomecánica, pasta papelera de refino o pasta papelera de madera

molida, tanto de madera dura como de madera blanda, y también se puede usar para suspensiones basadas en fibras recicladas. La suspensión también puede contener sustancias de relleno minerales de tipo convencional, tales como por ejemplo caolín, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio tanto sintéticos como naturales. La suspensión puede presentar un pH dentro del intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. De manera apropiada, el pH se encuentra por encima de 3,5 y preferentemente dentro del intervalo de 4 a 9. Por supuesto, la reserva también puede contener aditivos de fabricación de papel de tipo convencional, tal como agentes de resistencia en húmedo, tamaños de reserva basados en colofonia, dímeros de ceteno o anhídridos alquencil succínicos y similares.

La invención se ilustra más en los siguientes Ejemplos. Las partes y % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se prepararon microgeles de polisilicato de acuerdo con la invención como se muestra a continuación: se colocaron 15 g de una disolución acuosa de vidrio soluble de sodio que contenía 10 % de SO_2 en el interior de un vaso de precipitados y se añadieron 52 g de H_2SO_4 1% bajo agitación vigorosa. Posteriormente, se añadieron 22,4 g de disolución acuosa de CaCl_2 0,1 % bajo agitación vigorosa. El material basado en sílice acuoso obtenido presentó un pH de 10, un contenido de SiO_2 de 1,7 % en peso y una carga superficial negativa de aproximadamente 1100 ueqv/g, medido una hora después de su preparación por medio de un Detector de Carga de Partículas Mutek PCD 03 M, lo que indica la formación de microgeles de polisilicato.

Ejemplo 2

Se prepararon microgeles de polisilicato de acuerdo con la invención como se muestra a continuación: se colocaron 120 g de una disolución acuosa de vidrio soluble de sodio que contenía 10 % de SO_2 en el interior de un vaso de precipitados y se añadieron 260 g de H_2SO_4 1% bajo agitación vigorosa y posteriormente se diluyó la mezcla con 155 g de agua. Posteriormente, se añadieron 179 g de disolución acuosa de CaCl_2 0,1 % bajo agitación vigorosa. Finalmente, se burbujeó dióxido de carbono a través de la mezcla hasta que el pH fue de aproximadamente 10. El material basado en sílice acuoso obtenido presentó un contenido de SiO_2 de 1,7 % en peso y una carga superficial negativa de aproximadamente 1000 ueqv/g, medido como anteriormente, lo que indica la formación de microgeles de polisilicato.

Ejemplo 3

A modo de comparación, se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 exceptuando que no se añadió CaCl_2 . Se evaluó la carga superficial del producto como en el Ejemplo 1, mostrando una carga superficial negativa de aproximadamente 1800 ueqv/g, lo que indica básicamente la ausencia de formación de microgeles de polisilicato.

Ejemplo 4

En los siguientes ensayos, se evaluaron el rendimiento de drenaje y de retención de los materiales basados en sílice de acuerdo con los Ejemplos 1 y 3 de forma convencional por medio de un Analizador de Drenaje Dinámico (DDA), disponible en Akribi, Suecia.

Los ensayos se llevaron a cabo usando un suministro basado en 70 % de fibras celulósicas basadas en una mezcla 60/40 de sulfato de abedul/pino blanqueado y 30 % de caliza. La consistencia de la reserva fue de 0,25 %, la conductividad fue de 0,45 mS/cm y el pH de 8,5. En los ensayos, se sometieron a ensayo los materiales basados en sílice junto con el polímero catiónico, Ralsamyl 142, que es un almidón de cationización media-alta convencional que presenta un grado de sustitución de 0,042, que se añadió a la reserva en una cantidad de 12 kg/tonelada, calculado en seco sobre el sistema de reserva seco.

Se agitó la reserva en una jarra con tabiques de separación de DDA a una velocidad de 1000 rpm y se añadió almidón catiónico a la reserva antes de añadir el material basado en sílice y posteriormente se drenó la reserva.

La Tabla I muestra los resultados obtenidos cuando se usan dosificaciones variables (kg/tonelada, calculadas como SiO_2 y basadas en el sistema de reserva seco) de material basado en sílice aproximadamente 2 h después de su preparación.

Tabla III

Material basado en sílice	Tiempo de drenaje (s) / Retención de finos (%) a la dosificación de SiO ₂ de				
	0,5 kg/tonelada	1,0 kg/tonelada	1,5 kg/tonelada	2,0 kg/tonelada	3,0 kg/tonelada
Ejemplo 1	9,8/51	7,2/69	6,5/77	6,2/75	-/70
Ejemplo 3	12,5/19	10,2/27	9,5/32	9,2/24	-/25

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un proceso para la preparación de microgeles de polisilicato, que se caracteriza por que comprende mezclar partículas de sal AB con una disolución acuosa de silicato o polisilicato, o mezclar un ión A con un ión B en presencia de una disolución acuosa de silicato o de polisilicato, en el que la sal AB precipita en la fase acuosa, usando un ácido para obtener un pH de las mezclas dentro del intervalo de 5 a 11, representando dicha sal AB una sal apta para precipitación que presenta un valor de pK_s de al menos 4, medido a 20 °C en agua.
- 2.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por que las partículas de sal se encuentran en el intervalo coloidal de tamaño de partícula.
- 10 3.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por que la sal AB se escoge entre sales de metal de carbonatos, sulfatos y fosfatos.
- 4.- El proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la sal AB es carbonato de calcio o sulfato de calcio.
- 5.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la sal AB se forma por medio de adición de una sal AC soluble en agua y DB y/o pares iónicos AC y DB a la zona de mezcla.
- 15 6.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por que la sal AB se forma por medio de adición de una sal AC soluble en agua y/o un par iónico AC a la disolución de silicato o de polisilicato y posteriormente adición de una sal DB soluble en agua y/o un par iónico DB a la disolución o mezcla que contiene AC.
- 20 7.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, que se caracteriza por que AC se escoge entre cloruro de calcio, nitrato de calcio, formiato de calcio, formiato de magnesio, acetato de calcio y acetato de magnesio.
- 8.- El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que se caracteriza por que DB se escoge entre carbonato de sodio, hidrogeno carbonato de sodio, sulfato de sodio, hidrógeno sulfato de sodio, fosfato de sodio e hidrógeno fosfato de sodio.
- 25 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que se caracteriza por que DB es un ácido protónico que comprende hidrógeno D y el ión B.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que se caracteriza por que el proceso de mezcla se lleva a cabo en el punto de uso deseado de los microgeles de polisilicato.
- 30 11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la formación de la sal de AB incluye mezclar la disolución de silicato o polisilicato que contiene carbonato, sulfato o fosfato introducido en la misma en forma de DB, con el agua blanca que contiene iones de calcio.