

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 497**

51 Int. Cl.:

C01B 33/146 (2006.01)

C01B 33/148 (2006.01)

C01B 33/149 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2011** **E 11165848 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2522626**

54 Título: **Método de producción de una dispersión coloidal acuosa con base en sílice, una dispersión coloidal acuosa con base en sílice y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.01.2017

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**HAUSCHEL, BERND y
ANDRES, STEFAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

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

ES 2 598 497 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

Método de producción de una dispersión coloidal acuosa con base en sílice, una dispersión coloidal acuosa con base en sílice y su uso

5 La invención se refiere a un método de producción de una dispersión coloidal acuosa con base en sílice, una dispersión coloidal acuosa con base en sílice y sus usos de acuerdo con los preámbulos de las reivindicaciones independientes que se presentan en la presente memoria descriptiva y en lo que sigue.

10 **CAMPO TÉCNICO**

Agentes para el drenaje y la retención se utilizan en la fabricación de papel para mejorar el drenaje de agua de la banda de papel mojado y para incrementar la adsorción de material fino sobre las fibras en la banda. Las partículas con base en sílice se usan generalmente como agentes para el drenaje y la retención en la fabricación de papel junto con polímeros orgánicos cargados, almidones catiónicos y anfóteros.

15 Las partículas con base en sílice se emplean normalmente en la fabricación de papel en forma de dispersiones coloidales acuosas, es decir, soles. Por ejemplo, los documentos EP 1181245 y WO 01/46072 describen dispersiones coloidales acuosas con base en sílice, que son adecuadas para su uso como agentes de retención y drenaje. Preferentemente, las dispersiones coloidales acuosas comprenden partículas con base en sílice que tienen un área superficial específica elevada, lo que mejora su eficiencia. Sin embargo, el área superficial elevada de las partículas con base en sílice puede disminuir la estabilidad a largo plazo de la dispersión coloidal acuosa.

20 Hay una necesidad constante de mejorar la eficiencia de las dispersiones coloidales acuosas con base en sílice que se usan en la fabricación de papel. Al mismo tiempo, la producción de las dispersiones coloidales acuosas con base en sílice debe ser tan simple y económicamente ventajosa como sea posible, y la dispersión coloidal acuosa obtenida debe ser estable a lo largo de un tiempo de almacenamiento prolongado.

25 Diferentes métodos para modificar o tratar los materiales con base en sílice se describen en los documentos DE 19856729 A1, US 3,867,279 y DE 102005052202 A1.

30 **OBJETO DE LA INVENCIÓN**

Un objeto de esta invención es reducir al mínimo o incluso eliminar las desventajas existentes en la técnica anterior.

35 Un objeto es también proporcionar un método con el que una dispersión coloidal acuosa con base en sílice estable con buena eficiencia se puede producir simple y económicamente.

Estos objetos se consiguen con la presente invención que tiene las características que se presentan más adelante en las partes caracterizadoras de las reivindicaciones independientes.

40 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN**

El método de acuerdo con la presente invención para producir una dispersión coloidal acuosa con base en sílice está definido en la reivindicación 1. El método comprende

45 – obtener la dispersión coloidal acuosa con base en sílice que comprende partículas de sílice, teniendo dicha dispersión coloidal acuosa un área superficial específica de menos de $115 \text{ m}^2/\text{g}$ de dispersión coloidal acuosa, e

50 – introducir grupos de fosfato en la superficie de las partículas de sílice mediante la reacción de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice con un modificador bajo mezcla, a la temperatura de reacción de 15 a 35° C, con lo que el modificador se utiliza en una cantidad de 0,4% al 3% en peso, calculado con relación a la cantidad de sílice SiO_2 en la dispersión coloidal acuosa, y el modificador se selecciona del grupo que comprende ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, oxihalogenuros de fósforo, una mezcla de ácido metafosfórico (HPO_3)_n y metafosfato alcalino, (MPO_3)_n, o una mezcla de ácido metafosfórico y ácido polifosfórico, o una sal alcalina de ácido polifosfórico.

55 La dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con la presente invención está definida en la reivindicación 5. La dispersión coloidal acuosa se produce usando el método de la invención, y tiene una superficie específica de menos de $115 \text{ m}^2/\text{g}$ de dispersión coloidal acuosa. Además comprende partículas de sílice que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 50 nm, siendo el contenido de SiO_2 de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice al menos el 5% en peso y siendo el contenido de fósforo al menos el 0,0055% en peso.

60 Típicamente, la dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con la presente invención se utiliza como agente de drenaje y de retención en la industria de fabricación de papel.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que mediante la introducción de grupos fosfato en la superficie de las partículas con base en sílice, la eficiencia de la dispersión coloidal acuosa obtenida mejora claramente, mientras que todavía se consigue una estabilidad en almacenamiento aceptable. Se especula, sin desear estar ligado por la teoría, que los grupos fosfato proporcionan un efecto funcional que se corresponde con el efecto que se obtiene por el aumento de la superficie de las partículas con base en sílice. En la presente invención, el área superficial, sin embargo, no ha aumentado, lo que mejora la estabilidad de la dispersión coloidal acuosa. Por lo tanto, mediante el uso de la presente invención, es posible producir una dispersión coloidal acuosa con base en sílice que muestra una buena efectividad como agente en la retención y el drenaje y al mismo tiempo una estabilidad satisfactoria a largo plazo.

En esta solicitud, el término dispersión coloidal acuosa con base en sílice significa una dispersión coloidal acuosa, que contiene partículas aniónicas con base en sílice, que están basadas en SiO_2 o ácido silícico. El término abarca sílice coloidal, microgeles de polisilicato, borosilicatos coloidales, microgeles de polialuminosilicato y sus mezclas. El término dispersión coloidal acuosa con base en sílice abarca también dispersiones coloidales acuosas, en las que las partículas con base en sílice son partículas de diferentes tipos de ácido polisilícico, sílice modificada con aluminio, silicatos de aluminio o sus mezclas. De acuerdo con una realización preferible de la invención, la dispersión coloidal acuosa con base en sílice que está modificada con grupos fosfato, se compone sustancialmente de partículas de sílice, SiO_2 . El tamaño medio de partícula de las partículas con base en sílice es de menos de 50 nm, preferiblemente menos de 20 nm, más preferiblemente en el rango de 0,5 a 10 nm. El tamaño de partícula se determina mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión, TEM, y métodos de medición normales asociados con la misma. Estos son conocidos por las personas expertas en la técnica. El tamaño de partícula se refiere, como es convencional en la química de la sílice, al tamaño medio de las partículas primarias, que pueden ser agregadas o no agregadas.

De acuerdo con una realización de la invención, el contenido de fósforo de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice puede ser de al menos el 0,0083% en peso, más preferiblemente de al menos el 0,011% en peso.

De acuerdo con la invención, los grupos fosfato son introducidos en la superficie de las partículas con base en sílice en la dispersión coloidal acuosa por la reacción de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice con un modificador seleccionado del grupo que comprende ácido metafosfórico $(\text{HPO}_3)_n$, ácido polifosfórico $\text{HO}(\text{PO}_2\text{OH})_x\text{H}$, oxihalogenuros de fósforo, mezclas de ácido metafosfórico $(\text{HPO}_3)_n$ y metafosfato alcalino, $(\text{MPO}_3)_n$ o una sal alcalina de ácido polifosfórico. Las mezclas de ácido metafosfórico y ácido polifosfórico también se pueden usar. Ejemplos de oxihalogenuros de fósforo son el oxiclorigenuro de fósforo, POCl_3 y el oxibromuro de fósforo, POBr_3 . De acuerdo con una realización de la invención, el modificador se selecciona del grupo que comprende ácido metafosfórico $(\text{HPO}_3)_n$, ácido polifosfórico $\text{HO}(\text{PO}_2\text{OH})_x\text{H}$, mezcla de ácido metafosfórico $(\text{HPO}_3)_n$ y metafosfato alcalino, $(\text{MPO}_3)_n$ o una sal alcalina de ácido polifosfórico. Preferiblemente, se ha previsto que el modificador no sea el ácido ortofosfórico H_3PO_4 . La estabilidad de almacenamiento de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice obtenida es especialmente buena cuando el ácido metafosfórico o ácido polifosfórico se utiliza como modificador.

En este contexto el ácido metafosfórico comprende compuestos que son productos cíclicos de condensación del ácido ortofosfórico. El ácido metafosfórico tiene una fórmula general $(\text{HPO}_3)_n$. Los compuestos típicos están presentes como anillos de 6 miembros o de 8 miembros siendo $n = 3$ o $n = 4$. El ácido metafosfórico se puede utilizar como ácido puro, o como una mezcla de ácido metafosfórico $(\text{HPO}_3)_n$ y metafosfato alcalino, $(\text{MPO}_3)_n$. El metafosfato alcalino es típicamente metafosfato de sodio $(\text{NaPO}_3)_n$. La relación en peso entre el ácido metafosfórico y el metafosfato alcalino puede variar dentro de un amplio rango, típicamente de aproximadamente 1: 4 a 4: 1.

En este contexto, el ácido polifosfórico comprende compuestos que son productos de condensación lineales del ácido ortofosfórico. El ácido polifosfórico tiene una fórmula general $\text{HO}(\text{PO}_2\text{OH})_x\text{H}$, en la que x está preferiblemente en el rango de 2 a 25, más preferiblemente de 2 a 15. Las sales alcalinas del ácido polifosfórico, en las que los átomos de hidrógeno están reemplazados parcial o totalmente por iones de metales alcalinos, también son adecuadas para su uso en la presente invención. El ácido polifosfórico es, sin embargo, preferido.

El modificador se añade a la dispersión coloidal acuosa con base en sílice que se obtiene bajo mezcla y se deja proceder la reacción. El modificador se añade en una cantidad de 0,4 a 3% en peso, preferiblemente de 0,6 a 2,5% en peso, calculado con relación a la cantidad de sílice SiO_2 en la dispersión coloidal acuosa. El modificador se utiliza típicamente en forma concentrada y por lo general tiene una pureza $> 90\%$ en peso. La temperatura de reacción es de 15 a 35° C. El tiempo de reacción es normalmente de 1 a 60 minutos, preferiblemente de 5 a 45 minutos, y con este tiempo de reacción, la reacción procede a la terminación o a un nivel de reacción requerido. Después del periodo de reacción, la mezcla de reacción típicamente se deja en reposo durante 12 - 24 horas antes de cualquier etapa de procesamiento adicional. Se supone que los grupos fosfato están unidos químicamente a la superficie de las partículas con base en sílice en la dispersión coloidal acuosa, lo que lleva a una eficiencia mejorada cuando se utiliza como agente en la retención y / o drenaje. Un mecanismo posible, asumido para la formación de estos grupos fosfato unidos a la superficie es la reacción de los grupos de silanolato sobre las partículas de la dispersión coloidal

acuosa de sílice con el oxihalogenuro de fósforo, el ácido metafosfórico / metafosfato o el ácido polifosfórico / polifosfato.

5 La adición del modificador puede estar acompañada por la adición de una base, que se puede añadir simultáneamente o poco tiempo después de la adición del modificador. La base se añade típicamente en una cantidad con la que se obtiene un valor de pH en el rango de 9,5 - 11,5 después de la introducción de grupos fosfato en la superficie de las partículas de sílice, es decir, después de la reacción del modificador con la dispersión coloidal acuosa con base en sílice. La base se selecciona preferiblemente de hidróxidos de metales alcalinos o sus mezclas. Una base preferida es el hidróxido de sodio.

10 La dispersión coloidal acuosa con base en sílice que se utiliza como material de partida para la introducción de grupos fosfato puede ser una solución concentrada o diluida. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice se puede obtener de una etapa de concentración, tal como una etapa de ultrafiltración, en la que el contenido de sólidos de la dispersión coloidal acuosa se incrementa > 10% en peso. Por otro lado, también es posible utilizar una solución en bruto de dispersión coloidal acuosa con base en sílice antes de la concentración, con lo que el contenido de sólidos de la dispersión coloidal acuosa es < 6% en peso. De acuerdo con una realización de la invención, una solución en bruto de dispersión coloidal acuosa con base en sílice que tiene un contenido de sólidos < 6% en peso se modifica mediante la introducción de grupos fosfato en la superficie de las partículas de sílice, después de lo cual la dispersión coloidal acuosa con base en sílice se somete a una etapa de concentración, tal como ultrafiltración, con el fin de aumentar el contenido de sólidos de la dispersión coloidal acuosa a > 10% en peso. La concentración se lleva a cabo preferiblemente mediante el uso de ultrafiltración. La ultrafiltración reduce también el contenido total de sal en la dispersión coloidal acuosa de sílice, lo cual tiene un efecto positivo sobre la estabilidad de almacenamiento de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice.

25 De acuerdo con una realización de la invención, la relación en peso de SiO₂/ fósforo en la dispersión coloidal acuosa es de 80: 1 a 900: 1, preferiblemente 95: 1 a 600: 1, más preferiblemente de 120: 1 a 450: 1.

30 El contenido de SiO₂ de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice modificada se encuentra preferiblemente en el rango de 8 - 25% en peso, más preferiblemente en el rango de 10 - 18% en peso, incluso más preferiblemente en el rango de 12 - 16% en peso. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice modificada tiene un contenido de sólidos preferiblemente en el rango de 8,5 - 26% en peso, más preferiblemente en el rango de 10,5 - 19% en peso, incluso más preferiblemente en el rango de 12,5 - 17% en peso. El contenido de sólidos se puede determinar mediante el secado de la dispersión coloidal acuosa de sílice a 180° C durante 30 minutos, por ejemplo, en un horno y midiendo la diferencia de peso antes y después del secado. El contenido de sólidos se puede determinar también mediante el uso de un analizador de humedad adecuado, por ejemplo un analizador de humedad de halógeno. Los sólidos en una dispersión coloidal acuosa de sílice sin modificar están presentes como una mezcla de SiO₂ y Na₂O, mientras que los sólidos en una dispersión coloidal acuosa de sílice modificada están presentes como una mezcla de SiO₂, Na₂O y P₂O₅. Para el cálculo del contenido de SiO₂ de la dispersión coloidal acuosa de sílice dada, el contenido de sodio y fósforo de la dispersión coloidal acuosa puede ser determinado por métodos conocidos de análisis elemental y las cantidades calculadas de Na₂O y P₂O₅ puede ser restadas entonces del contenido total de sólidos medido.

45 De acuerdo con la invención, la dispersión coloidal acuosa con base en sílice, que puede ser utilizada como material de partida para la introducción de grupos fosfato, tiene un área superficial específica de menos de 115 m²/ g de dispersión coloidal acuosa, preferiblemente menos de 105 m²/ g de dispersión coloidal acuosa. Cuando se expresa como metros cuadrados por gramo de dispersión coloidal acuosa, la superficie específica es un valor calculado y representa la superficie específica que está disponible por gramo de dispersión coloidal acuosa con base en sílice. La superficie específica se calcula multiplicando la superficie específica de la sílice por el valor de sólidos secos de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice. Las partículas con base en sílice tienen normalmente una superficie específica en el rango de 400 a 800 m²/ g, preferiblemente en el rango de 450 a 750 m²/ g, medido con el método descrito por Sears en Analytical Chemistry 28 (1956): 12, 1981 - 1983.

55 De acuerdo con una realización de la presente invención, la dispersión coloidal acuosa con base en sílice tiene un valor S que se encuentra dentro del rango de 30 a 70%, preferiblemente dentro del rango de 35 a 65%, más preferiblemente dentro del rango de 40 a 60%, determinado utilizando el método descrito por Iler & Dalton en J. Phys. Chem. 60 (1956), 955 - 957. El valor S se puede usar para indicar el grado de formación de agregados o microgel, con lo que un bajo valor de S indica un mayor grado de agregación.

60 La dispersión coloidal acuosa con base en sílice puede tener un valor de pH dentro del rango de 9 a 11,5, preferiblemente dentro del rango de 9,5 a 11, más preferiblemente dentro del rango de 9,7 a 10,7. En caso de que el valor de pH de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice sea demasiado bajo después de la introducción de grupos fosfato en la superficie de las partículas con base en sílice, es posible ajustar el pH de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice a un nivel deseado mediante la adición de una base adecuada, preferiblemente un hidróxido alcalino, tal como NaOH.

La viscosidad dinámica de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice está típicamente en el rango de 2 - 5 mPas (a 25° C), medida por métodos e instrumentos convencionales utilizados para medir la viscosidad dinámica, tales como instrumentos de Brookfield o Haake. Un instrumento típico que se puede utilizar para medir la viscosidad dinámica de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice es el Haake Viscotester VT 5L, equipado con el husillo LCP, estando ajustada la temperatura a 25° C y siendo la velocidad de rotación 100 rpm.

Cuando se utiliza como agente de drenaje o de retención en el proceso de fabricación de papel, la dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con la presente invención se utiliza típicamente en una cantidad de al menos 0,2 a 6 kg / (ton de compuesto de fabricación seco). De acuerdo con una realización preferida de la invención, la dispersión coloidal acuosa de sílice concentrada, por ejemplo ultrafiltrada, que tiene un contenido de SiO₂ de 10 - 18% en peso se usa en aplicaciones de fabricación de papel, como agente de drenaje o de retención. De acuerdo con una realización, la dispersión coloidal acuosa de sílice concentrada modificada con fosfato se diluye con al menos una parte de agua antes de la adición a la pasta de fabricación de papel. La presente invención permite en general la utilización de menores cantidades de dispersión coloidal acuosa con base en sílice como agente de drenaje o de retención, debido a su mayor eficiencia.

EXPERIMENTAL

La invención se describe adicionalmente en los ejemplos que siguen, que no deben ser considerados limitativos de la misma.

Preparación de los materiales de partida de una dispersión coloidal acuosa de sílice

Las dispersiones coloidales acuosas de sílice que se utilizan como materiales de partida para los ejemplos 1 y 2, se preparan como sigue:

Material de partida de dispersión coloidal acuosa de sílice para el Ejemplo 1

Un matraz de 4 litros con un fondo plano, equipado con un filtro de vidrio poroso en la salida del fondo, un agitador y una sonda de pH, es utilizado como reactor. La reacción se lleva a cabo sin enfriamiento o calentamiento externo a la temperatura ambiente. Se disponen 2000 ml de una resina de intercambio de iones fuertemente ácida (Lewatit MonoPlus S 100H, de Lanxess) en el reactor y a continuación se añaden 800 ml de agua desionizada, de manera que los gránulos de resina de intercambio de iones se cubren con agua. El agitador está conectado, de manera que la lechada de gránulos es agitada a 200 rpm. Una solución de 550,7 g de silicato de sodio concentrado en 1574,5 g de agua desionizada se añadió a la lechada de gránulos durante 10 minutos con agitación continua. El silicato de sodio concentrado tenía un contenido de sólidos de 39,84%, un contenido de SiO₂ de 30,70% y un contenido de Na₂O de 9,14%. Después de la adición del silicato de sodio, el valor de pH en la suspensión era de 2,9. La agitación continuó durante 15 minutos, después de lo cual el ácido polisilícico formado se extrajo a través de la salida del fondo del reactor. Se obtuvieron 2733,4 g de ácido polisilícico concentrado, que tenía un contenido de sólidos secos de 5,50%. Los gránulos de resina se lavaron a continuación con 667 ml de agua desionizada, bajo agitación durante 5 minutos, después de lo cual el líquido de lavado fue bombeado fuera del reactor. Se obtuvieron 670 ml de ácido polisilícico diluido, que tenía un contenido de sólidos de 1,03%, (el contenido de sólidos del ácido polisilícico corresponde a su contenido de SiO₂).

Se dispusieron 680 ml de agua desionizada y 10,0 g de una solución de hidróxido de sodio, con una concentración del 50% en peso, y se mezclaron en un vaso de laboratorio de vidrio equipado con un agitador y una sonda de pH. A continuación, bajo agitación continua, se añadieron 1045,3 g de ácido silícico concentrado. El valor de pH disminuyó de aproximadamente 13 a 9,8. Después de 10 minutos de agitación continua, se añadieron, además, 243,4 g de ácido polisilícico diluido y se continuó la agitación durante 30 minutos. El valor del pH alcanzó 9,7 después de este período y comenzó a aumentar lentamente. La mezcla se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente, con lo que el valor del pH aumentó a 10,2. La dispersión coloidal acuosa de sílice obtenida se concentró con un evaporador rotativo hasta un contenido de sólidos de 13,5%; rendimiento 428,3 g. La dispersión coloidal acuosa de sílice obtenida se utiliza para el Ejemplo 1.

Material de partida para la dispersión coloidal acuosa de sílice para el Ejemplo 2

La síntesis de la dispersión coloidal acuosa de sílice se repite de una manera similar a lo anterior, la etapa de concentración con el evaporador rotativo continuó, sin embargo, hasta alcanzar un contenido de sólidos de 15,6%, con lo que se obtuvo una dispersión coloidal acuosa de sílice con un valor S inferior. El rendimiento fue de 373,7 g. Con el fin de ajustar el contenido de sólidos al 13,5%, se añadieron y se mezclaron 58,1 g de agua desionizada. La dispersión coloidal acuosa de sílice obtenida se utiliza para el Ejemplo 2.

Preparación de dispersiones coloidales acuosas de sílice modificadas con fosfato

Ejemplo 1 (modificación con ácido polifosfórico):

Una dispersión coloidal acuosa de sílice, preparada como se ha descrito más arriba y que tiene las propiedades siguientes, se toma como material de partida:

Sólidos	13,5%
Contenido de SiO ₂	12,6%
Valor S	52%
Área superficial	717 m ² /g
pH	10,7
Viscosidad (25° C)	2,86 mPas

El ácido fosfórico que se utilizó tenía un contenido de fósforo de 37% en peso.

5 Muestra 1: 915 g de una dispersión coloidal acuosa de sílice se disponen en un vaso de laboratorio de vidrio y se agitan por medio de un agitador magnético a temperatura ambiente. Se añaden lentamente 9,15 g de solución de ácido fosfórico prediluido al 37% (prediluido al 13,5% con agua desmineralizada) durante 10 minutos. La agitación es continuada durante otros 30 minutos. El pH disminuye ligeramente durante esta reacción, de 10,7 a 10,6. El contenido de fósforo es, pues, 0,457 g (= 9,15 g x 0,135 x 0,37) en la cantidad total de la Muestra 1 (924,15 g = 915 g + 9,15 g), es decir, el 0,0495% en peso.

Muestra 2: 285 g de la muestra 1 se ajustan a pH 11,5 mediante la adición de 9,7 g de una solución acuosa de NaOH (concentración 13,5%). El contenido de fósforo en la Muestra 2 es del 0,0478% en peso.

15 Muestra 3: 474 g de la muestra 1 se modifican adicionalmente con ácido polifosfórico por adición lenta de 4,70 g de ácido polifosfórico al 37% (prediluido a 13,5% con agua desmineralizada) en 5 minutos. El pH disminuye durante la adición, por lo que el pH se ajusta a 10,5 después de la finalización de la adición de ácido polifosfórico. 0,4 g de solución acuosa de NaOH (concentración 13,5%) se consumieron durante el ajuste del pH. La agitación continua después durante 30 minutos. El contenido de fósforo en la Muestra 3 es del 0,098% en peso.

20 Muestra 4: 249,4 g de la muestra 3 se ajustaron a pH 11,5 mediante la adición de 9,8 g de solución acuosa de NaOH (concentración 13,5%). El contenido en fósforo de la Muestra 4 es del 0,0943% en peso.

25 Todas las muestras se dejaron reposar durante la noche a temperatura ambiente antes de la evaluación de sus propiedades. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de las dispersiones coloidales acuosas de sílice modificadas con fosfato, muestras 1 a 4

	pH	Sólidos (%)	valor S (%)	Área superficial, medida por valoración Sears (m ² /g)	Viscosidad a 25° C (mPas)
Muestra 1	10,6	13,5	52	724	2,86
Muestra 2	11,5	13,5	48	743	2,84
Muestra 3	10,5	13,5	48	750	2,83
Muestra 4	11,5	13,5	45	761	2,78

30 Ejemplo 2 (modificación con ácido metafosfórico / metafosfato de sodio)
Una dispersión coloidal acuosa de sílice, preparada como se ha descrito más arriba y que tiene propiedades siguientes, se toma como material de partida:

Sólidos	13,5%
Contenido de SiO ₂	12,6%
Valor S	43%
Área superficial	697 m ² /g
pH	10,7
Viscosidad (25° C)	3,24 mPas

La mezcla utilizada de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio tiene un contenido de ácido de 37% y un contenido de sal de sodio del 63%, El contenido de fósforo de la mezcla es del 31.8%.

5 Muestra 5: 830 g de dispersión coloidal acuosa de sílice se disponen en un vaso de laboratorio de vidrio y se agitan mediante un agitador magnético a temperatura ambiente. Se añaden lentamente 8,30 g de solución prediluida (prediluida a 13,5% con agua desmineralizada) de la mezcla de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio en menos de 10 minutos. La agitación continúa durante otros 30 minutos. El pH se reduce de 10,7 a 10,6. El contenido de fósforo en la Muestra 5 es del 0,0425% en peso.

10 Muestra 6: 200 g de la muestra 5 se ajustaron a pH 11,5 mediante la adición de 7,3 g de solución acuosa de NaOH (concentración 13,5%). El contenido de fósforo en la muestra 6 es del 0,041% en peso.

15 Muestra 7: 434 g de la muestra 5 se modificaron adicionalmente con la mezcla de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio por adición lenta de 4,34 g de una solución de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio prediluido (la misma que la utilizada para la preparación de la muestra 5) en 5 minutos. El pH disminuye durante esta adición, por lo que el pH se ajusta a 10,5 después de la finalización de la adición de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio. 20,2 g de solución acuosa de NaOH (concentración 13,5%) se consumen durante el ajuste del pH. La agitación continuó después durante 30 minutos. El contenido de fósforo en la muestra 7 es del 0,0845% en peso.

20 Muestra 8: 249,4 g de la muestra 7 se ajustaron a pH 11,5 mediante la adición de 10,2 g de solución acuosa de NaOH (concentración 13,5%). El contenido de fósforo en la Muestra 8 es del 0,088% en peso.

25 Todas las muestras se dejaron reposar durante la noche a temperatura ambiente antes de la evaluación de sus propiedades. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de las dispersiones coloidales acuosas de sílice modificadas con fosfato, muestras 5 a 8

	pH	Sólidos (%)	valor S (%)	área superficial, medida por valoración Sears (m ² /g)	Viscosidad a 25° C (mPas)
Muestra 5	10,6	13,5	40	746	3,01
Muestra 6	11,5	13,5	35	767	3,60
Muestra 7	10,5	13,5	35	754	4,04
Muestra 8	11,5	13,5	31	785	4,65

30 Ejemplo 3 (modificación con ácido metafosfórico / metafosfato de sodio)
Una dispersión coloidal acuosa de sílice ultrafiltrada disponible comercialmente (Fennosil 515, Kemira) se toma como material de partida. La dispersión coloidal acuosa de sílice tiene las siguientes propiedades:

Sólidos	16,0 %
Contenido SiO ₂	15,4 %
Valor S	61 %
Área superficial	547 m ² /g
pH	10,2
Viscosidad (25° C)	2,6 mPas

35 La mezcla utilizada de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio tiene un contenido de ácido de 37% y un contenido de sal de sodio del 63%, siendo el contenido de fósforo de la mezcla del 31,8%.

40 Muestra 9: 1000 g de dispersión coloidal acuosa de sílice se disponen en un vaso de laboratorio de vidrio y se agitan mediante un agitador magnético a temperatura ambiente. Se añaden lentamente 6,20 g de solución prediluida (prediluida a 15% con agua desmineralizada) de la mezcla de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio en menos de 10 minutos. La agitación se mantiene durante 30 minutos. El pH se redujo de 10,2 a la 10,1. El contenido de fósforo en la Muestra 9 es del 0,0294% en peso.

45 Muestra 10: 1000 g de dispersión coloidal acuosa de sílice se disponen en un vaso de laboratorio de vidrio y se agitan con un agitador magnético a temperatura ambiente. Se añaden lentamente 24,8 g de solución prediluida

(prediluida a 15% con agua desmineralizada) de la mezcla de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio en menos de 10 minutos. El pH disminuyó durante la adición, por lo que el pH se ajusta a 10,0 después de la finalización de la adición de ácido metafosfórico / metafosfato de sodio. 70,0 g de solución acuosa de NaOH (concentración 13,5%) se consumieron durante el ajuste del pH. La agitación continua después durante 30 minutos. El contenido de fósforo de la muestra 10 es del 0,115% en peso.

Las muestras se dejaron reposar durante la noche a temperatura ambiente antes de la evaluación de sus propiedades. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de las dispersiones coloidales acuosas de sílice modificada con fosfato, muestras 9 a 10

	pH	Sólidos (%)	valor S (%)	Área superficial, medida por valoración Sears (m ² /g)	Viscosidad a 25° C (m Pas)
Muestra 9	10,1	16,0	60	554	2,6
Muestra 10	10,0	15,9	56	572	2,9

El área superficial de todas las muestras 1 - 10 es determinada por valoración Sears (Química Analítica 28 (1956): 12, 1981 - 1983). El área superficial mayor medida se corresponde con un mayor consumo de álcali durante la valoración. Se asume que el área superficial de las partículas de sílice modificada con fosfato no aumenta realmente, sino que los grupos fosfato introducidos "simulan" un área superficial aumentada con el consumo de álcali durante la valoración de Sears.

Prueba de estabilidad de almacenamiento de las muestras 1 - 10

La estabilidad de almacenamiento de las muestras 1 - 10 es seguida por la monitorización de su viscosidad dinámica. Las muestras 1 - 10 se dejan reposar a temperatura ambiente durante varias semanas y el comportamiento de la viscosidad se monitoriza.

Las muestras números 1, 2, 5, 6, 9 y 10 se mantuvieron por debajo de un valor de viscosidad dinámica de 5 mPas durante al menos 10 semanas.

Las muestras números 3, 4, 7 y 8 se mantuvieron por debajo de un valor de viscosidad dinámica de 5 mPas durante al menos 4 semanas.

Se puede concluir que todas las muestras 1 - 10 muestran una estabilidad de almacenamiento aceptable o buena para fines comerciales.

Pruebas de drenaje

Un compuesto de fabricación que comprende el 80% de fibras de pulpa kraft y el 20% de relleno de carbonato de calcio molido (GCC), y que tiene una consistencia de 5 g / l se utiliza para pruebas de drenaje. La fracción de fibra comprende 7 partes de fibras cortas y 3 partes de fibras largas, y tiene un grado de libertad de aproximadamente 34°SR (Schopper Riegler). El drenaje se probó con un dispositivo Mutek DFS 03. Después se utilizó el perfil de agitación: 30 s a 500 rpm - 20 s a 1000 rpm - 15 s a 500 rpm - se abre la válvula

Agentes de retención:

- 1) poliacrilamida catiónica (c - PAM) en forma de emulsión (Retaminol PCE 305 L, Kemira), añadida después de 20 s, y
- 2) sílice coloidal; añadida después de 50 s

Se recogieron 650 g de agua blanca durante cada ensayo y se registró el tiempo de drenaje correspondiente.

Los resultados de las pruebas de drenaje se muestran en las Tablas 4 y 5. Los materiales de partida no modificados para los Ejemplos 1 y 2 se utilizaron como muestras comparativas. Los compuestos de fabricación utilizados en las pruebas de la Tabla 4 y Tabla 5 se prepararon por separado, por lo que puede haber desviaciones insignificantes menores en su composición exacta y en el grado de refino.

Un tiempo de drenaje más corto indica un drenaje más eficaz del agua del compuesto de fabricación húmedo. El tiempo de drenaje se mejora claramente como consecuencia del tratamiento del material de partida de sílice con ácido polifosfórico de acuerdo con el Ejemplo 1 o con ácido metafosfórico / metafosfato sódico de acuerdo con el Ejemplo 2.

De una manera comparable, la modificación con POCl₃ conduce a propiedades mejoradas como agente de retención y de drenaje.

Tabla 4. Resultados de la prueba de drenaje para las muestras 1 - 4 del Ejemplo 1

Cantidad de emulsión de c - PAM (g / t)	Muestra de sílice	Cantidad de sílice (kg / t)	Tiempo de drenaje (s)
0	-	0	62,7
1000	Material de partida para el ejemplo 1	3	42,1
1000	Muestra 1	3	40,4
1000	Muestra 2	3	37,2
1000	Muestra 3	3	39,1
1000	Muestra 4	3	38,3
1500	Material de partida para el ejemplo 1	4,4	29,4
1500	Muestra 1	4,4	28,1
1500	Muestra 2	4,4	27,0
1500	Muestra 3	4,4	27,4
1500	Muestra 4	4,4	26,5

5

Tabla 5. Resultados de la prueba de drenaje para las muestras 5 - 8 del Ejemplo 2

Cantidad de c - PAM (g / t)	Muestra de sílice	Cantidad de sílice (kg / t)	Tiempo de drenaje (s)
0	-	0	56,5
1000	Material de partida del Ejemplo 2	3	28,7
1000	Muestra 5	3	27,1
1000	Muestra 6	3	26,5
1000	Muestra 7	3	27,0
1000	Muestra 8	3	26,1
1500	Material de partida del Ejemplo 2	4,4	22,4
1500	Muestra 5	4,4	21,3
1500	Muestra 6	4,4	18,6
1500	Muestra 7	4,4	19,7
1500	Muestra 8	4,4	19,6

Pruebas de retención

- 10 Se utiliza una composición de fabricación que comprende el 80% de fibras kraft y 20% de relleno de carbonato de calcio molido (GCC), y que tiene una consistencia de 8,5 g / l. El dispositivo de ensayo DFS 03 (Mütek GmbH, Alemania) está equipado con un cable de malla 18 para las pruebas de retención. Se utiliza el siguiente perfil de agitación: 30 s a 400 rpm - 20 s a 650 rpm 15 s a 400 rpm - se abre la válvula, y se recogen 250 ml de filtrado. En
- 15 todas las ejecuciones de prueba, se añade Retaminol PCE 305 L después de 20 s con una dosificación de 1000 g / t, y se añade sílice coloidal después de 50 s con una dosis de 1,5 y 3,5 kg / t, respectivamente. Se determina la Retención del Primer de Paso por la recogida de los sólidos en el filtrado sobre papel de filtro (Whatman, grado cinta negra) por medio de filtración a través de un embudo Büchner, secado y pesaje de los papeles de filtro obtenidos, y se calcula la Retención del Primer de Paso.

Retención del Primer de Paso observada:

1) Fennosil 515 (sílice sin modificar, muestra comparativa)

1,5 Kg / t	58,3%
3,5 Kg / t	61,1%

5

2) Muestra 9

1,5 Kg / t	59,0%
3,5 Kg / t	62,2%

10

3) Muestra 10

1,5 Kg / t	60,7%
3,5 Kg / t	63,4%

La eficiencia de la dispersión coloidal acuosa de sílice como agente de retención se mejora claramente como consecuencia de la modificación con ácido metafosfórico / metafosfato sódico.

15 Incluso si la invención se ha descrito con referencia a lo que en la actualidad parece que son las realizaciones más prácticas y preferidas, se apreciará que la invención no se debe limitar a las realizaciones que se han descrito más arriba, sino que la invención pretende cubrir también diferentes modificaciones y soluciones técnicas equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de una dispersión coloidal acuosa con base en sílice que comprende
- 5 - obtener una dispersión coloidal acuosa con base en sílice que comprende partículas de sílice, teniendo esta dispersión coloidal acuosa un área superficial específica de menos de $115 \text{ m}^2/\text{g}$ de dispersión coloidal acuosa, e
- 10 - introducir grupos fosfato en la superficie de las partículas de sílice mediante la reacción de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice con un modificador, bajo mezcla, a una temperatura de reacción $15 - 35^\circ \text{C}$, con lo que el modificador se utiliza en una cantidad de 0,4 a 3% en peso, calculado con relación a la cantidad de sílice SiO_2 en la dispersión coloidal acuosa, y el modificador se selecciona del grupo que comprende ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, oxihalogenuro de fósforo, una mezcla de ácido metafosfórico $(\text{HPO}_3)_n$ y metafosfato alcalino, $(\text{MPO}_3)_n$, o una mezcla de ácido metafosfórico y ácido polifosfórico, o una sal alcalina de ácido polifosfórico.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** utiliza una cantidad de modificador de 0,6 - 2.5% en peso, calculado con relación a la cantidad de sílice, SiO_2 , en la dispersión coloidal acuosa.
- 20 3. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por** la modificación de una dispersión coloidal acuosa bruta que tiene un contenido de sólidos con base en sílice $< 6\%$ en peso mediante la introducción de grupos fosfato en la superficie de las partículas de sílice, y someter la dispersión coloidal acuosa con base en sílice a una etapa de concentración, tal como por ultrafiltración, con el fin de aumentar el contenido de sólidos de la dispersión coloidal acuosa $> 10\%$ en peso.
- 25 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** ajustar el pH de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice con una base a un nivel deseado después de la introducción de grupos fosfato en la superficie de las partículas de sílice.
- 30 5. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice que
- es producida por el uso de un método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- tiene una superficie específica de menos de $115 \text{ m}^2/\text{g}$ de dispersión coloidal acuosa, y
- comprende partículas de sílice, que tienen un tamaño medio de partícula inferior a 50 nm,
- 35 siendo el contenido de SiO_2 de la dispersión coloidal acuosa de sílice al menos el 5% en peso y el contenido de fósforo al menos el 0,0055% en peso.
- 40 6. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la relación en peso de $\text{SiO}_2/\text{fósforo}$ en la dispersión coloidal acuosa es de 80: 1 a 900: 1, preferiblemente 95: 1 a 600: 1, más preferiblemente de 120: 1 a 450: 1.
- 45 7. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, **caracterizada porque** el contenido de fósforo de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice es al menos el 0,0083% en peso, más preferiblemente al menos el 0,011% en peso.
- 50 8. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizada porque** tiene una superficie específica de menos de $105 \text{ m}^2/\text{g}$ de dispersión coloidal acuosa.
9. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 - 8, **caracterizada porque** la dispersión coloidal acuosa con base en sílice tiene un valor S dentro del rango de 30 a 70%, preferiblemente dentro del rango de 35 a 65%, más preferiblemente dentro del rango de 40 a 60%, determinado por el uso del método descrito por Iler y Dalton en J. Phys. Chem. 60(1956), 955 - 957.
- 55 10. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 - 9, **caracterizada porque** el contenido de SiO_2 de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice modificada está en el rango de 8 - 25% en peso, preferiblemente en el rango de 10 - 18% en peso, más preferiblemente en el rango de 12 a 16% en peso.
- 60 11. La dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 - 10, **caracterizada porque** la viscosidad dinámica de la dispersión coloidal acuosa con base en sílice está en el rango de 2 - 5 m Pas (a 25°C).
12. El uso de dispersión coloidal acuosa con base en sílice de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 - 11, como agente de drenaje y de retención en la industria de fabricación de papel.

13. El uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la dispersión coloidal acuosa con base en sílice se utiliza en una cantidad de 0,2 - 6 kg por tonelada de compuesto de fabricación seco.