

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 180**

51 Int. Cl.:

C01B 33/143 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2005 PCT/SE2005/000489**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2005 WO05100241**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2005 E 05722308 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 1740501**

54 Título: **Soles a base de sílice y su producción y uso**

30 Prioridad:

16.04.2004 EP 04445049

07.04.2004 US 559958 P

07.04.2004 US 559965 P

16.04.2004 EP 04445048

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.06.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%)

P.O. BOX 9300

6800 SB, ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

MANKIN, GLENN;

TOKARZ, MAREK y

HANSSON, FREDDIE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 619 180 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

Soles a base de sílice y su producción y uso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, de manera general, a soles acuosos a base de sílice adecuados para su uso en la fabricación de papel. Más particularmente, la invención se refiere a soles a base de sílice, su producción y uso en la fabricación de papel. La presente invención proporciona un método mejorado de producción de soles a base de sílice con una estabilidad y contenido de SiO_2 altos, así como un rendimiento de drenaje mejorado.

Antecedentes de la invención

10 En la técnica de la fabricación de papel, una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas y aditivos opcionales, denominada pasta húmeda, se alimenta a una caja de entrada que eyecta la pasta húmeda sobre una tela metálica formadora. El agua es drenada de la pasta húmeda, de tal modo que se forma una hoja húmeda de papel sobre la tela metálica, y la hoja es deshidratada y secada adicionalmente en la sección de secado de la máquina de papel. Se introducen convencionalmente auxiliares de drenaje y retención en la pasta húmeda con el fin de facilitar el drenaje y aumentar la adsorción de partículas finas sobre las fibras celulósicas de tal modo que son retenidas con las fibras sobre la tela metálica.

15 Los soles de partículas a base de sílice se usan ampliamente como auxiliares de drenaje y retención en combinación con polímeros orgánicos cargados. Tales sistemas aditivos están entre los más eficaces de los usados en la actualidad en la industria de la fabricación de papel. Uno de los parámetros que afectan a las propiedades y el rendimiento de los soles a base de sílice es el área específica; los soles a base de sílice de alto rendimiento, estables, contienen usualmente partículas con un área específica de al menos $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Otro parámetro es el valor S, que indica el grado de formación de agregados o microgeles; un valor S más bajo es indicativo de un grado más alto de agregación. Aunque pueden ser ventajosas unas áreas superficiales más altas y un cierto grado de formación de agregados o microgeles desde el punto de vista del rendimiento, las áreas superficiales muy altas y una extensa agregación de partículas o formación de microgeles dan como resultado una estabilidad de los soles a base de sílice considerablemente disminuida, haciendo de este modo necesaria una extrema dilución de los soles para evitar la formación de geles.

20 La Patente de Estados Unidos n.º 5.368.833 describe un sol de sílice que comprende partículas de sílice que tienen un área específica dentro del intervalo de 750 a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, las cuales están modificadas en superficie con aluminio hasta un grado de 2 a 25% de sustitución de los átomos de silicio, y en donde el sol tiene un valor S dentro del intervalo de 8 a 45%. Dicha patente describe también un proceso para producir el sol de sílice que comprende las etapas de acidificar una disolución de vidrio soluble hasta un pH dentro del intervalo de 1 a 4; alcalinizar el sol de ácido a un contenido de SiO_2 dentro del intervalo de 7 a 4,5% en peso; permitir el crecimiento de las partículas del sol hasta un área específica dentro del intervalo de 750 a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$; y someter el sol a una modificación con aluminio.

35 La Patente de Estados Unidos n.º 5.603.805 describe soles de sílice que tienen un valor S dentro del intervalo de 15 a 40%, que comprenden partículas aniónicas de sílice, siendo dichas partículas de sílice opcionalmente modificadas con aluminio, y teniendo un área específica dentro del intervalo de 300 a $700 \text{ m}^2/\text{g}$. Dicha patente también describe un proceso para producir el sol de sílice que comprende las etapas de acidificar una disolución de vidrio soluble hasta un pH dentro del intervalo de 1 a 4; alcalinizar el sol de ácido a un contenido de SiO_2 dentro del intervalo de 7 a 5% en peso; como alternativa, alcalinización del sol de ácido hasta un valor de pH entre 7 y 9; y un crecimiento de las partículas del sol hasta un área específica dentro del intervalo de 300 a $700 \text{ m}^2/\text{g}$; y opcionalmente seguido de una modificación con aluminio.

45 La Publicación de la Solicitud de Patente Internacional n.º WO 98/56715 describe un proceso para preparar un microgel acuoso de polisilicato que comprende mezclar una solución acuosa de un silicato de metal alcalino con una fase acuosa de un material a base de sílice que tiene un pH de 11 o menos. El microgel de polisilicato se usa como agente floculante en combinación con al menos un polímero catiónico o anfótero en la producción de pasta y papel y para la purificación de aguas.

50 La Publicación de la Solicitud de Patente Internacional n.º WO 00/66492 describe un proceso para la producción de un sol acuoso que contiene partículas basadas en sílice, que comprende acidificar una disolución acuosa de un silicato hasta un pH de 1 a 4 para formar un sol ácido; alcalinizar el sol de ácido en una primera etapa de alcalinización; permitir el crecimiento de las partículas del sol alcalinizado durante al menos 10 minutos y/o tratar con calor el sol alcalinizado a una temperatura de al menos 30°C ; alcalinizar el sol obtenido en una segunda etapa de alcalinización; y, opcionalmente, modificar el sol basado en sílice con, por ejemplo, aluminio.

55 La Patente de Estados Unidos n.º 6.372.806 describe un proceso para preparar una sílice coloidal estable que tiene un valor S de entre 20-50, y en donde dicha sílice tiene un área superficial mayor que $700 \text{ m}^2/\text{g}$, que comprende; (a) cargar un recipiente de reacción con una resina de intercambio iónico catiónica que tiene al menos el 40 por ciento de su capacidad de intercambio iónico en la forma de hidrógeno, en donde dicho recipiente de reacción tiene medios

5 para separar dicha sílice coloidal de dicha resina de intercambio iónico; (b) cargar dicho recipiente de reacción con un silicato de metal alcalino acuoso que tiene una relación molar de SiO₂ con respecto a óxido de metal alcalino en el intervalo de 15:1 a 1:1 y un pH de al menos 10,0; (c) agitar el contenido de dicho recipiente de reacción hasta que el pH de dicho contenido esté en el intervalo de 8,5 a 11,0; (d) ajustar el pH del contenido de dicho recipiente de reacción hasta por encima de 10,0 usando una cantidad adicional de dicho silicato de metal alcalino; y (e) separar la sílice coloidal resultante de dicha resina de intercambio iónico a la vez que se retira dicha sílice coloidal de dicho recipiente de reacción.

10 La Patente de Estados Unidos n.º 5.176.891 describe un método para la producción de microgeles de polialuminosilicato solubles en agua que tienen un área superficial de al menos aproximadamente 1.000 m²/g, que comprende las etapas de (a) acidificar una solución diluida de un silicato de metal alcalino que contiene aproximadamente 0,1 a 6% en peso de SiO₂ hasta un pH de entre 2 y 10,5 para producir ácido polisilícico; seguido de (b) hacer reaccionar un aluminato soluble en agua con el ácido polisilícico antes de que el ácido polisilícico se haya gelificado, de tal modo que se obtiene un producto con una relación molar alúmina/sílice mayor que aproximadamente 1/100; y después (c) diluir la mezcla de reacción antes de que se haya producido la gelificación hasta la equivalencia de aproximadamente 2,0% en peso de SiO₂ o menos para estabilizar los microgeles.

15 El documento EP 0 572 888 A1 describe un proceso continuo para la preparación de soles de sílice alcalinos acuosos que contienen partículas de SiO₂ esféricas no agregadas con un diámetro medio de 27-72 nm.

20 Sería ventajoso poder proporcionar soles a base de sílice con una estabilidad y contenido de SiO₂ altos, así como un rendimiento de drenaje mejorado. También sería ventajoso poder proporcionar procesos mejorados para la preparación de soles a base de sílice con una estabilidad y contenido de SiO₂ altos, así como un rendimiento de drenaje mejorado. También sería ventajoso poder proporcionar un proceso de fabricación de papel con un drenaje mejorado.

Resumen de la invención

25 La presente invención está dirigida, de manera general, a un proceso para producir un sol acuoso a base de sílice que tiene un valor S entre 10 y 50% que comprende:

- (a) proporcionar una resina de intercambio iónico catiónica que tiene al menos parte de su capacidad de intercambio iónico en forma de hidrógeno;
- (b) poner en contacto dicha resina de intercambio iónico con una solución acuosa de silicato de metal alcalino para formar una suspensión acuosa;
- 30 (c) agitar dicha suspensión acuosa hasta que el pH de la fase acuosa esté en el intervalo de 5,0 a 8,0 y permitir la agregación de partículas y la formación de microgel;
- (d) ajustar el pH de dicha fase acuosa por encima de 9,0 añadiendo al menos un material alcalino seleccionado entre silicatos de metales alcalinos acuosos, hidróxidos de metales alcalinos acuosos e hidróxido de amonio; y
- 35 (e) separar dicha resina de intercambio iónico de la fase acuosa después de la etapa (c) o después de la etapa (d).

Descripción detallada de la invención

40 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan soles a base de sílice que son adecuados para el uso como agentes floculantes en la purificación de aguas y como auxiliares de drenaje y retención en la fabricación de papel. Los soles a base de sílice de la invención exhiben una buena estabilidad a lo largo de periodos extensos de tiempo, notablemente estabilidad a áreas superficiales altas y alta estabilidad para evitar una formación de geles completa. Los soles a base de sílice dan como resultado además un drenaje y retención muy buenos cuando se usan en la fabricación de papel, en particular un drenaje mejorado. Así, la presente invención hace posible aumentar la velocidad de la máquina de papel y usar una dosificación más baja de aditivo para dar un efecto de drenaje correspondiente, conduciendo de este modo a un proceso de fabricación de papel mejorado y a beneficios económicos. Los soles a base de sílice de la invención se pueden preparar por un proceso que es simple, rápido y fácil de controlar y regular, y el proceso hace posible utilizar equipos de producción simples y menos costosos. Así, los soles de sílice de la invención se pueden producir mediante un proceso que está simplificado, mejorado y es más económico.

50 La resina de intercambio iónico usada en el proceso es catiónica, y tiene al menos parte de su capacidad de intercambio iónico en la forma de hidrógeno, es decir, una resina de intercambio iónico catiónica ácida, preferiblemente, una resina de intercambio iónico catiónica de ácido débil. Adecuadamente, la resina de intercambio iónico tiene al menos el 40% de su capacidad de intercambio iónico en la forma de hidrógeno, preferiblemente al menos el 50%. Las resinas de intercambio iónico adecuadas se proporcionan en el mercado por varios fabricantes, por ejemplo, Amberlite® IRC84SP de Rohm & Haas. Preferiblemente, un recipiente de reacción equipado con

medios para mezclar, por ejemplo, un agitador, se carga con la resina de intercambio iónico. Preferiblemente, la resina de intercambio iónico es regenerada mediante la adición de un ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico, preferiblemente de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

5 La etapa (b) del proceso comprende poner en contacto la resina de intercambio iónico catiónica con un silicato de metal alcalino acuoso. Adecuadamente, esto se consigue añadiendo la resina de intercambio iónico y el silicato de metal alcalino acuoso al recipiente de reacción. Preferiblemente, el recipiente de reacción, que contiene la resina de intercambio iónico regenerada, se carga con el silicato de metal alcalino acuoso, por lo cual se forma una suspensión acuosa. Usualmente, el silicato de metal alcalino acuoso se añade a un recipiente de reacción que contiene una resina de intercambio iónico que tiene al menos parte de su capacidad de intercambio iónico en forma de hidrógeno, a una velocidad en el intervalo de 0,5 a 50 g de SiO₂ por minuto y kg de resina de intercambio iónico, calculada como resina de intercambio iónico que tiene el 100% de su capacidad de intercambio iónico en forma de hidrógeno, adecuadamente de 1 a 35, y preferiblemente de 2 a 20. Como alternativa, un recipiente de reacción que contiene el silicato de metal alcalino acuoso se carga con la resina de intercambio iónico regenerada, por lo cual se forma una suspensión acuosa.

15 Los ejemplos de silicatos de metales alcalinos o vidrio soluble adecuados incluyen materiales convencionales, por ejemplo, silicatos de litio, sodio y potasio, preferiblemente silicato de sodio. La relación molar de sílice con respecto a óxido de metal alcalino, por ejemplo, SiO₂ con respecto a Na₂O, K₂O o Li₂O, o una mezcla de los mismos, en la solución de silicato puede estar en el intervalo de 15:1 a 1:1, adecuadamente en el intervalo de 4,5:1 a 1,5:1, preferiblemente de 3,9:1 a 2,5:1. El silicato de metal alcalino acuoso usado puede tener un contenido de SiO₂ de aproximadamente 2 a aproximadamente 35% en peso, adecuadamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25% en peso. El pH del silicato de metal alcalino acuoso está usualmente por encima de 11, típicamente por encima de 12.

25 La etapa (c) del proceso comprende agitar la suspensión acuosa formada en la etapa (b) hasta que el pH de la fase acuosa esté en el intervalo de 5,0 a 8,0. Adecuadamente, la agitación se realiza hasta que el pH de la fase acuosa esté en el intervalo de 6,0 a 8,0, preferiblemente de 6,5 a 7,5. Preferiblemente, el crecimiento de partículas tiene lugar mientras se agita la suspensión acuosa. Las partículas a base de sílice formadas usualmente tienen un área específica de al menos 300 m²/g, preferiblemente al menos 700 m²/g. El área específica es de adecuadamente hasta 1.500 m²/g, preferiblemente hasta 1.000 m²/g. La suspensión se agita para permitir la agregación de partículas y la formación de microgel, usualmente correspondientes a un valor S en el intervalo de 5 a 45%, adecuadamente de 8 a 35%, preferiblemente de 10 a 25%, y mucho más preferiblemente de 15 a 23%. La agitación normalmente tiene lugar durante un periodo de tiempo de 5 a 240 minutos, preferiblemente de 15 a 120 minutos.

35 La etapa (c) del procedimiento se puede llevar a cabo simultáneamente con y/o después de la etapa (b). En una realización preferida, el silicato de metal alcalino acuoso se añade bajo agitación al recipiente de reacción que contiene la resina de intercambio iónico que tiene al menos parte de su capacidad de intercambio iónico en forma de hidrógeno y entonces, después de que se ha completado la adición, la agitación continúa para conseguir el pH y/o la agregación de partículas o formación de microgeles como se ha descrito anteriormente. En otra realización preferida, el silicato de metal alcalino acuoso se añade bajo agitación al recipiente de reacción que contiene la resina de intercambio iónico que tiene al menos parte de su capacidad de intercambio iónico en forma de hidrógeno conseguir el pH y/o la agregación de partículas o formación de microgeles como se ha descrito anteriormente.

40 La etapa (d) del proceso comprende añadir a la fase acuosa uno o más materiales alcalinos seleccionados entre silicatos de metales alcalinos acuosos, hidróxidos de metales alcalinos acuosos e hidróxido de amonio. Así, el pH de la fase acuosa se ajusta por encima de 9,0, preferiblemente elevado a un pH por encima de 10,0; adecuadamente el pH está en el intervalo de 9,2 a 11,5, preferiblemente de 9,5 a 11,2, y mucho más preferiblemente de 10,0 a 11,0. Se añade al menos un material alcalino, en solitario o junto con al menos un segundo material.

45 Ejemplos de materiales alcalinos adecuados incluyen silicatos de metales alcalinos acuosos, por ejemplo, cualquier de los definidos anteriormente, preferiblemente silicato sódico; hidróxidos de metales alcalinos acuosos, por ejemplo, hidróxidos sódicos y potásicos, preferiblemente, hidróxido sódico; hidróxido de amonio.

50 Ejemplos de segundos materiales adecuados incluyen compuestos de aluminio y compuestos que contienen nitrógeno orgánico. Ejemplos de compuestos de aluminio adecuados incluyen sales de aluminio neutras y esencialmente neutras, por ejemplo, nitrato de aluminio, sales de aluminio alcalino, por ejemplo aluminatos, adecuadamente aluminatos acuosos, por ejemplo, aluminatos sódicos y potásicos, preferiblemente, aluminato sódico.

55 Ejemplos de compuestos adecuados que contienen nitrógeno orgánico incluyen aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias y aminas cuaternarias, éstas últimas también denominadas como compuestos de amonio cuaternario. El compuesto que contiene nitrógeno es preferiblemente soluble en agua o dispersable en agua. La amina puede estar sin cargar o ser catiónica. Ejemplos de aminas catiónicas incluyen sales de adición de ácidos de aminas primarias, secundarias y terciarias y, preferiblemente, compuestos de amonio cuaternario, así como sus hidróxidos. El compuesto que contiene nitrógeno orgánico usualmente tiene un peso molecular por debajo de 1.000, adecuadamente por debajo de 500 y preferiblemente por debajo de 300. Preferiblemente, se usa un compuesto que

contiene nitrógeno orgánico de bajo peso molecular, por ejemplo, los compuestos que tienen hasta 25 átomos de carbono, adecuadamente hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono y mucho más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. En una realización preferida, el compuesto que contiene nitrógeno orgánico tiene uno o más sustituyentes que contienen oxígeno, por ejemplo, con oxígeno en forma de grupos hidroxilo y/o grupos alquiloxi. Ejemplos de sustituyentes preferidos de este tipo incluyen grupos hidroxilo alquilo, por ejemplo grupos etanol, y grupos metoxi y etoxi. Los compuestos que contienen nitrógeno orgánico pueden incluir uno o más átomos de nitrógeno, preferiblemente uno o dos. Las aminas preferidas incluyen las que tienen un valor de pKa de al menos 6, adecuadamente al menos 7 y preferiblemente al menos 7,5.

Ejemplos de aminas primarias adecuadas, es decir, aminas que tienen un sustituyente orgánico, incluyen alquil aminas, por ejemplo, propil amina, butil amina y ciclohexil amina; alcanol aminas, por ejemplo, etanol amina; y alcoxilalquil aminas, por ejemplo, 2-metoxietil amina. Ejemplos de aminas secundarias adecuadas, es decir aminas que tienen dos sustituyentes orgánicos, incluyen dialquil aminas, por ejemplo dietil amina, dipropil amina y diisopropil amina; dialcanol aminas, por ejemplo dietanol amina, y pirrolidina. Ejemplos de aminas terciarias adecuadas, es decir aminas que tienen tres sustituyentes orgánicos, incluyen trialquil aminas, por ejemplo trietil amina; trialcanol aminas, por ejemplo, trietanol amina; N,N-dialquil alcanol aminas, por ejemplo, N,N-dimetil etanol amina. Ejemplos de aminas cuaternarias adecuadas, o compuestos de amonio cuaternario, es decir aminas que tienen cuatro sustituyentes orgánicos, incluyen tetraalcanol aminas, por ejemplo, hidróxido de tetraetanol amonio y cloruro de tetraetanol amonio; aminas cuaternarias o compuestos de amonio tanto con sustituyentes alcanol como alquilo, tales como N-alquiltrialcanol aminas, por ejemplo hidróxido de metiltrietanol amonio y cloruro de metiltrietanol amonio; N,N-dialquildialcanol aminas, por ejemplo hidróxido de dimetil dietanol amonio y cloruro de dimetil dietanol amonio; N,N,N-trialquilo alcanol aminas, por ejemplo, hidróxido de colina y cloruro de colina; N,N,N-trialquil bencil aminas, por ejemplo hidróxido de dimetil cocobencil amonio, cloruro de dimetil cocobencil amonio e hidróxido de trimetil bencil amonio; sales de tetraalquil amonio, por ejemplo, hidróxido de tetrametil amonio, cloruro de tetrametil amonio, hidróxido de tetraetil amonio, cloruro de tetraetil amonio, hidróxido de tetra-propil amonio, cloruro de tetrapropil amonio, hidróxido de dietildimetil amonio, cloruro de dietildimetil amonio, hidróxido de trietilmetil amonio y cloruro de trietilmetil amonio. Ejemplos de diaminas adecuadas incluyen aminoalquilalcanol aminas, por ejemplo, aminoetiletanol amina, piperazina y piperazinas sustituidas con nitrógeno que tienen uno o dos grupos alquilo inferior de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno orgánico preferidos incluyen trietanol amina, dietanol-amina, dipropil amina, aminoetil etanol amina, 2-metoxietil amina, N,N-dimetil-etanol amina, hidróxido de colina, cloruro de colina, hidróxido de tetrametil amonio, hidróxido de tetraetil amonio e hidróxido de tetraetanol amonio.

Preferiblemente, se añade silicato de metal alcalino acuoso, individualmente o junto con aluminato sódico acuoso o un compuesto que contiene nitrógeno orgánico acuoso.

Al usar dos o más materiales que comprendan al menos un material alcalino y al menos un segundo material, los materiales pueden añadirse en cualquier orden, preferiblemente el material alcalino se añade en primer lugar seguido de adición del segundo material.

En una realización preferida, se añade en primer lugar silicato de metal alcalino, por ejemplo, silicato sódico, y después se añade una sal de aluminio alcalino, por ejemplo, aluminato sódico acuoso. En otra realización preferida, se añade en primer lugar hidróxido de metal alcalino acuoso, por ejemplo, hidróxido sódico, y después se añade una sal de aluminio alcalino, por ejemplo, aluminato sódico acuoso. La adición del compuesto de aluminio proporciona un sol a base de sílice aluminado. De forma adecuada, la adición del compuesto de aluminio da como resultado una modificación del aluminio de las partículas a base de sílice, preferiblemente las partículas modificadas en superficie por aluminio. La cantidad de compuesto de aluminio usado puede variarse dentro de amplios límites. Normalmente, la cantidad de compuesto de aluminio añadido corresponde a una relación molar de Si:Al de 10:1 a 100:1, adecuadamente de 20:1 a 50:1, preferiblemente de 25:1 a 35:1, y mucho más preferiblemente de 25:1 a 30:1.

En otra realización preferida, se añade en primer lugar silicato de metal alcalino, por ejemplo, silicato sódico, y después se añade un compuesto que contiene nitrógeno orgánico, por ejemplo, hidróxido de colina acuoso. En otra realización preferida, se añade en primer lugar hidróxido de metal alcalino acuoso, por ejemplo, hidróxido sódico, y después se añade un compuesto que contiene nitrógeno orgánico, por ejemplo, hidróxido de colina acuoso. La adición del compuesto que contiene nitrógeno orgánico proporciona un sol a base de sílice modificado por nitrógeno. La cantidad de compuesto que contiene nitrógeno orgánico usado puede variarse dentro de amplios límites. Normalmente, la cantidad de compuesto que contiene nitrógeno orgánico añadido corresponde a una relación molar de Si:Al de 2:1 a 100:1, adecuadamente de 3:1 a 60:1 y preferiblemente de 4:1 a 40:1.

En la etapa (d) del proceso, cuando se usa un silicato de metal alcalino acuoso para ajustar el pH de la fase acuosa, la relación en peso del silicato de metal alcalino usado en la etapa (b) con respecto al silicato de metal alcalino usado en la etapa (d) puede variar dentro de amplios límites; usualmente la relación está en el intervalo de 99:1 a 1:9, adecuadamente de 19:1 a 1:2, preferiblemente de 4:1 a 1:1.

En la etapa (e) del proceso, la resina de intercambio iónico se separa de la fase acuosa, por ejemplo por filtración. Esto se puede hacer después de la etapa (c), por ejemplo después de la etapa (c) pero antes de la etapa (d), o después de la etapa (d). También es posible separar la resina de intercambio iónico de la fase acuosa durante la

etapa (d). Por ejemplo, la resina de intercambio iónico se puede separar después de añadir el material alcalino pero antes de añadir un segundo material. También es posible añadir parte de un material alcalino, por ejemplo, silicato de metal alcalino acuoso, separar después la resina de intercambio iónico de la fase acuosa, seguido de añadir la parte restante del material alcalino. Preferiblemente, la resina de intercambio iónico se separa de la fase acuosa después de la etapa (d).

La concentración de los materiales de partida acuosos usados en el proceso, por ejemplo, el silicato de metal alcalino, el hidróxido de metal alcalino acuoso y el aluminato de sodio acuoso, se ajusta preferiblemente para proporcionar un sol a base de sílice que tiene usualmente un contenido de SiO₂ de al menos 3% en peso, adecuadamente al menos 5%, preferiblemente al menos 6%, mucho más preferiblemente al menos 7,5%, y adecuadamente hasta un 20% en peso, preferiblemente hasta 15% en peso.

El sol acuoso a base de sílice de acuerdo con la invención contiene partículas basadas en sílice, es decir, partículas a base de sílice o SiO₂, que son preferiblemente aniónicas y coloidales, es decir, están en el intervalo coloidal del tamaño de partícula. Las partículas son modificadas adecuadamente con aluminio, preferiblemente modificadas en superficie con aluminio. El sol basado en sílice de la invención puede tener una relación molar de Si:Al de 10:1 a 100:1, adecuadamente de 20:1 a 50:1, preferiblemente de 25:1 a 35:1, y mucho más preferiblemente de 25:1 a 30:1.

El sol a base de sílice de acuerdo con la invención puede modificarse con un compuesto que contiene nitrógeno orgánico. El sol a base de sílice de la invención puede tener una relación molar de Si:N de 2:1 a 100:1, adecuadamente de 3:1 a 60:1 y preferiblemente de 4:1 a 40:1.

El sol a base de sílice de la invención puede tener un valor S en el intervalo de 10 a 50%, adecuadamente de 12 a 40%, preferiblemente de 15 a 25%, y mucho más preferiblemente de 17 a 24%. El valor S se mide y se calcula como se describe por Iler & Dalton en J. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957. El valor S indica el grado de formación de agregados o microgeles, y un valor S más bajo es indicativo de un grado más alto de agregación.

Las partículas basadas en sílice presentes en el sol pueden tener un área específica de al menos 300 m²/g, adecuadamente al menos 700 m²/g, preferiblemente al menos 750 m²/g. El área específica es usualmente de hasta 1.000 m²/g, adecuadamente hasta 950 m²/g. El área específica se mide por medio de valoración con NaOH como describe por Sears en Analytical Chemistry 28 (1956): 12, 1981-1983, después de la retirada apropiada de, o el ajuste para, cualquier compuesto presente en la muestra que pueda alterar la valoración, como compuestos de aluminio, nitrógeno y boro, por ejemplo, como describe por Sears y en la Patente de Estados Unidos n.º 5.176.891.

El sol a base de sílice de la invención usualmente tiene una relación molar de Si:X, donde X = metal alcalino, de al menos 3:1, adecuadamente al menos 4:1, preferiblemente al menos 5:1 y mucho más preferiblemente al menos 6:1. La relación molar de Si:X, donde X=metal alcalino, es usualmente de hasta 50:1, adecuadamente hasta 20:1, preferiblemente hasta 17:1, más preferiblemente hasta 15:1 y mucho más preferiblemente hasta 10:1.

El sol a base de sílice de esta invención es preferiblemente estable. Adecuadamente, el sol mantiene un área específica de al menos 300 m²/g, preferiblemente al menos 700 m²/g, durante al menos 3 meses de almacenamiento o envejecimiento a 20°C en condiciones de oscuridad y sin agitación. Adecuadamente, el sol mantiene un valor S en el intervalo de 10 a 50%, preferiblemente de 12 a 40%, durante al menos 3 meses de almacenamiento o envejecimiento a 20°C en condiciones de oscuridad y sin agitación.

El sol a base de sílice de acuerdo con esta invención es adecuado para su uso como agente floculante, por ejemplo, en la producción de pasta y papel, notablemente como auxiliar de drenaje y retención, y dentro del campo de la purificación de aguas, tanto para purificación de diferentes tipos de aguas residuales como para la purificación específicamente de aguas blancas provenientes de la industria de la pasta y del papel. Los soles a base de sílice se pueden usar como agente floculante, notablemente como auxiliar de drenaje y retención, en combinación con polímeros orgánicos que se pueden seleccionar entre polímeros aniónicos, anfóteros, no iónicos y catiónicos, y mezclas de los mismos. El uso de tales polímeros como agentes floculantes y como auxiliares de drenaje y retención es bien conocido en la técnica. Los polímeros pueden derivarse de fuentes naturales o sintéticas, y pueden ser lineales, ramificados o reticulados. Los ejemplos de los principales polímeros adecuados generalmente incluyen almidones aniónicos, anfóteros y catiónicos; polímeros basados en acrilamida aniónicos, anfóteros y catiónicos, que incluyen polímeros basados en acrilamida aniónicos y catiónicos esencialmente lineales, ramificados y reticulados; así como poli(cloruro de dialildimetilamonio) catiónico; polietileniminas catiónicas; poliaminas catiónicas; poliamidaminas catiónicas y polímeros basados en vinilamida, resinas de melamina-formaldehído y ureaformaldehído. Adecuadamente, los soles a base de sílice se usan en combinación con al menos un polímero catiónico o anfótero, preferiblemente un polímero catiónico. El almidón catiónico y la poliacrilamida catiónica son polímeros particularmente preferidos, y se pueden usar por separado, el uno junto al otro o conjuntamente con otros polímeros, por ejemplo, otros polímeros catiónicos y/o aniónicos. El peso molecular del polímero está adecuadamente por encima de 1.000.000, y preferiblemente por encima de 2.000.000. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 50.000.000, usualmente 30.000.000 y, adecuadamente, aproximadamente 25.000.000. Sin embargo, el peso molecular de los polímeros procedentes de fuentes naturales puede ser más alto.

El presente sol a base de sílice también se puede usar en combinación con coagulante(s) catiónico(s), con o sin el

uso conjunto del (de los) polímero(s) orgánico(s) descrito(s) anteriormente. Los ejemplos de coagulantes catiónicos adecuados incluyen coagulantes poliméricos orgánicos solubles en agua y coagulantes inorgánicos. Los coagulantes catiónicos se pueden usar por separado o juntos, es decir, se puede usar un coagulante polimérico en combinación con un coagulante inorgánico.

- 5 Los ejemplos de coagulantes catiónicos poliméricos orgánicos solubles en agua adecuados incluyen poliaminas catiónicas, poliamidoaminas, polietileniminas, polímeros de condensación de dicianidamida y polímeros de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua o de una mezcla de monómeros que está formada por 50 a 100% en moles de monómero catiónico y 0 a 50% en moles de otro monómero. La cantidad de monómero catiónico es usualmente al menos 80% en moles, adecuadamente 100%. Los ejemplos de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen (met)acrilatos y acrilamidas de dialquilaminoalquilo, preferiblemente en forma cuaternizada, y cloruros de dialildialquilamonio, por ejemplo, cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), preferiblemente homopolímeros y copolímeros de DADMAC. Los coagulantes catiónicos poliméricos orgánicos tienen usualmente un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 700.000, adecuadamente de 10.000 a 500.000. Los ejemplos de coagulantes inorgánicos adecuados incluyen compuestos de aluminio, por ejemplo, compuestos de alumbre y compuestos de polialuminio, por ejemplo, policloruros de aluminio, polisulfatos de aluminio, polisulfosilicatos de aluminio y mezclas de los mismos.

Los componentes de los auxiliares de drenaje y retención de acuerdo con la invención se pueden añadir a la pasta húmeda de manera convencional y en cualquier orden. Cuando se usan auxiliares de drenaje y retención que comprenden un sol basado en sílice y un polímero orgánico, se prefiere añadir el polímero orgánico a la pasta húmeda antes de añadir el sol basado en sílice, si bien se puede usar el orden opuesto de adición. Se prefiere además añadir el polímero orgánico antes de una etapa de cizallamiento, que se puede seleccionar entre bombeo, mezcla, limpieza, etc., y añadir el sol basado en sílice después de esa etapa de cizallamiento. Cuando se usa un coagulante catiónico, se añade preferiblemente a la suspensión celulósica antes de la adición del sol basado en sílice, preferiblemente también antes de la adición del (de los) polímero(s) orgánico(s).

- 25 Los componentes de los auxiliares de drenaje y retención de acuerdo con la invención se añaden a la pasta húmeda para que sea deshidratada en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites, dependiendo, entre otros, del tipo y número de componentes, el tipo de pasta de papel, el contenido de carga, el tipo de carga, el punto de adición, etc. De manera general, los componentes se añaden en cantidades que dan mejor drenaje y retención que el que se obtiene cuando no se añaden los componentes. El sol a base de sílice se añade usualmente en una cantidad de al menos 0,001% en peso, a menudo, al menos 0,005% en peso, calculado como SiO_2 y en base a la pasta de papel seca, es decir, las fibras celulósicas secas y cargas opcionales, y el límite superior es usualmente del 1,0% y adecuadamente del 0,5% en peso. El polímero orgánico se añade usualmente en una cantidad de al menos 0,001%, a menudo, al menos 0,005% en peso, en base a la pasta de papel seca, y el límite superior es usualmente del 3% y adecuadamente del 1,5% en peso. Al usar un coagulante polimérico catiónico, puede añadirse en una cantidad de al menos 0,05%, en base a la pasta de papel seca. Adecuadamente, la cantidad está en el intervalo de 0,07 a 0,5%, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,35%. Al usar un compuesto de aluminio como el coagulante inorgánico, la cantidad total añadida es normalmente al menos 0,05%, calculada como Al_2O_3 y en base a la pasta de papel seca. Adecuadamente, la cantidad está en el intervalo de 0,1 a 3,0%, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 2,0%.

Por supuesto, se pueden usar aditivos adicionales que son convencionales en la fabricación de papel en combinación con los aditivos de acuerdo con la invención, tales como, por ejemplo, agentes para la resistencia en seco, agentes para la resistencia en estado húmedo, agentes brillantadores ópticos, colorantes, agentes encolantes, como agentes encolantes basados en rosina y agentes encolantes reactivos con la celulosa, por ejemplo, dímeros de alquilo y alquencil-ceteno y multímeros de ceteno, anhídridos alquil-y alquencil-succínicos, etc. La suspensión celulósica, o pasta húmeda, también puede contener cargas minerales de tipos convencionales, tales como, por ejemplo, caolín, arcilla de china, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio naturales y sintéticos, tales como tiza, mármol molido y carbonato de calcio precipitado. El proceso de esta invención se usa para la producción de papel. El término "papel", como se usa en el presente documento, incluye por supuesto no sólo el papel y la producción del mismo, sino también otros productos celulósicos en forma de láminas u hojas, tales como por ejemplo, cartulina y cartón, y la producción de los mismos. El proceso se puede usar en la producción de papel a partir de diferentes tipos de suspensiones de fibras que contienen celulosa, y las suspensiones deben contener adecuadamente al menos 25% en peso y preferiblemente al menos 50% en peso de tales fibras, en base a la sustancia seca. La suspensión puede estar basada en fibras de pasta química, tal como pastas al sulfato, al sulfito y de organosolv, pasta mecánica tal como pasta termomecánica, pasta quimiotermomecánica, pasta de refinador y pasta de madera tratada mecánicamente, procedente tanto de madera dura como de madera blanda, y también puede estar basada en fibras recicladas, opcionalmente de pastas destintadas, y mezclas de las mismas. El pH de la suspensión, la pasta húmeda, puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 10. El pH está adecuadamente por encima de 3, 5, y preferiblemente dentro del intervalo de 4 a 9.

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos, los cuales, no obstante, no pretenden limitar la misma. Las partes y% se refieren a partes en peso y% en peso, respectivamente, a menos que se indique otra cosa.

60

Ejemplos

Se usó el siguiente equipo y materiales de partida en todos los Ejemplos:

- (a) Reactor equipado con un agitador;
- 5 (b) Resina de intercambio iónico Amberlite® IRC84SP (disponible en Rohm & Haas) que se regeneró con ácido sulfúrico según las instrucciones del fabricante;
- (c) Solución acuosa de silicato sódico que tenía un contenido de SiO_2 de aproximadamente el 21% en peso y una relación molar de SiO_2 con respecto a Na_2O de 3,32;
- (d) Solución acuosa de aluminato sódico que contenía Al_2O_3 al 2,44% en peso
- (e) Solución acuosa de hidróxido de colina que tenía un contenido de hidróxido de colina del 35% en peso; y
- 10 (f) Solución acuosa de hidróxido sódico que tenía una concentración de 5 moles por kilo.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un sol a base de sílice de acuerdo con la invención: Se cargaron la resina de intercambio iónico regenerada (471 g) y agua (1.252 g) en un reactor. La suspensión obtenida se agitó vigorosamente y se calentó a una temperatura de 30°C. Después, a la suspensión se le añadió silicato sódico acuoso (298 g) a una velocidad de 5 g/min. Después de la adición de silicato sódico, el pH de la suspensión era de aproximadamente 7,3. Después, la suspensión se agitó durante 44 minutos más, después de lo cual el pH de la fase acuosa era de 6,9. Posteriormente, a la suspensión se le añadió más cantidad de silicato sódico (487 g) a una velocidad de 5 g/min. El sol a base de sílice obtenido se separó de la resina de intercambio iónico.

15

El sol a base de sílice obtenido tenía las siguientes propiedades: Contenido de SiO_2 = 8,6% en peso; relación molar Si:Na = 11,0; pH = 10,4; área específica = 680 m^2/g ; y valor S = 20%.

20

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de otro sol a base de sílice de acuerdo con la invención: Se añadió aluminato sódico acuoso (52 g) al sol (527,4 g) de acuerdo con el Ejemplo 1 en agitación vigorosa durante un periodo de 10 min.

25 El sol a base de sílice obtenido tenía las siguientes propiedades: Contenido de SiO_2 = 7,7% en peso; relación molar Si:Na = 7,5; relación molar Si:Al = 26,2; pH = 10,7; área específica = 790 m^2/g ; y valor S = 18%.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de otro sol a base de sílice más de acuerdo con la invención: Se añadió hidróxido de colina acuoso (7,9 g) al sol (395 g) de acuerdo con el Ejemplo 1 en agitación vigorosa a una velocidad de 4 g/min.

30 El sol a base de sílice obtenido tenía las siguientes propiedades: Contenido de SiO_2 = 8,4% en peso; relación molar Si:Na = 11,1; relación molar Si:N = 24,6; pH = 10,8; área específica = 890 m^2/g ; y valor S = 18%.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de aún otro sol a base de sílice de acuerdo con la invención: Se cargaron resina de intercambio iónico regenerada (600 g) y agua (1.600 g) en un reactor. La suspensión obtenida se agitó vigorosamente y se calentó a una temperatura de 30°C. Después, a la suspensión se le añadió silicato sódico acuoso (764 g) a una velocidad de 6,8 g/min. Después de la adición de silicato sódico, el pH de la suspensión era de aproximadamente 8, después de lo cual la resina de intercambio iónico se separó de la fase acuosa. Se añadió hidróxido sódico acuoso (30 g) a la fase acuosa a la velocidad de 10 g/min.

35

40 El sol a base de sílice obtenido tenía las siguientes propiedades: Contenido de SiO_2 = 8,7% en peso; relación molar Si:Na = 8,9; pH = 10,6; área específica = 810 m^2/g ; y valor S = 25%.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de otro sol a base de sílice de acuerdo con la invención: Se añadió aluminato sódico acuoso (83 g) al sol (776 g) de acuerdo con el Ejemplo 4 en agitación vigorosa durante un periodo de 10 min.

45 El sol a base de sílice obtenido tenía las siguientes propiedades: Contenido de SiO_2 = 6,1% en peso; relación molar Si:Na = 5,9; relación molar Si:Al = 20,3; pH = 10,9; área específica = 930 m^2/g ; y valor S = 22%.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de otro sol a base de sílice más de acuerdo con la invención: Se añadió hidróxido de colina acuoso (14,3 g) al sol (714 g) de acuerdo con el Ejemplo 4 en agitación vigorosa a una velocidad de 4 g/min.

- 5 El sol a base de sílice obtenido tenía las siguientes propiedades: Contenido de SiO_2 = 6,6% en peso; relación molar Si:Na = 9,0; relación molar Si:N = 18,9; pH = 11; área específica = 1,010 m^2/g ; y valor S = 23%.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de otro sol a base de sílice más de acuerdo con la invención: Se cargaron resina de intercambio iónico regenerada (595 g) y agua (1.605 g) en un reactor. La suspensión obtenida se agitó vigorosamente y se calentó a una temperatura de 30°C. Después, a la suspensión se le añadió silicato sódico acuoso (849 g) a una velocidad de 6,3 g/min. Después, la suspensión se agitó durante 135 minutos más, después de lo cual el pH de la fase acuosa era de 7,9. Posteriormente, a la suspensión se le añadió más cantidad de silicato sódico (326 g) a una velocidad de 6,3 g/min. El sol a base de sílice obtenido se separó de la resina de intercambio iónico.

- 10
15 El sol a base de sílice obtenido tenía las siguientes propiedades: Contenido de SiO_2 = 9,3% en peso; relación molar Si:Na = 7,5; pH = 10,4; área específica = 850 m^2/g ; y valor S = 23%.

Ejemplo 8

Los siguientes soles a base de sílice, Ref. 1a a Ref. 3, se prepararon con propósitos comparativos:

- 20 Ref. 1a es un sol a base de sílice preparado de acuerdo con la divulgación del Ejemplo 4 de las Patentes de Estados Unidos n.º 6.372.089 y 6.372.806.

Ref. 1b es un sol a base de sílice preparado de acuerdo con la divulgación general de la columna 4 de las Patentes de Estados Unidos n.º 6.372.089 y 6.372.806, en la que, en la etapa (c), el contenido del recipiente de reacción se agitó hasta que el pH del contenido del recipiente fue de 9,2.

- 25 Ref. 1c es un sol a base de sílice preparado de acuerdo con la divulgación de la Patente de Estados Unidos n.º 5.447.604 que tenía un valor S de aproximadamente 25%, una relación molar de Si:Al de aproximadamente 19 y contenía partículas de sílice con un área específica de aproximadamente 900 m^2/g de SiO_2 .

Ref. 1d es un sol a base de sílice preparado de acuerdo con la divulgación de la Patente de Estados Unidos n.º 5.603.805 con un valor S de 34% y contenía partículas de sílice con un área específica de aproximadamente 700 m^2/g .

- 30 Ref. 2a es un sol a base de sílice preparado de acuerdo con la divulgación de la Patente de Estados Unidos n.º 5.368.833 que tenía un valor S de aproximadamente 25%, una relación molar de Si:Al de aproximadamente 19 y contenía partículas de sílice con un área específica de aproximadamente 900 m^2/g de SiO_2 que estaban modificadas en superficie con aluminio.

- 35 Ref. 2b es un sol a base de sílice preparado de acuerdo con la divulgación de la Patente de Estados Unidos n.º 5.368.833 que tenía un valor S del 20%, una relación molar de Si:Al de aproximadamente 18 y contenía partículas de sílice con un área específica de aproximadamente 820 m^2/g de SiO_2 que estaban modificadas en superficie con aluminio.

- 40 Ref. 3 es un sol a base de sílice preparado de acuerdo con la divulgación de la Patente de Estados Unidos n.º 6.379.500 que tenía un valor S de aproximadamente 30%, relación molar de Si:Na de aproximadamente 10, relación molar de Si:N de aproximadamente 21, y contenía hidróxido de colina y partículas de sílice con un área específica de aproximadamente 900 m^2/g de SiO_2 .

Ejemplo 9

- 45 En los siguientes ensayos, el rendimiento de drenaje de los soles a base de sílice de acuerdo con los Ejemplos 1 a 3 ("Ej. 1", "Ej. 2" y "Ej. 3", respectivamente) se ensayó frente al rendimiento de drenaje de soles a base de sílice de acuerdo con el Ejemplo 8. El rendimiento de drenaje se evaluó por medio de un Analizador Dinámico de Drenaje (DDA), disponible en Akribi, Suecia, que mide el tiempo para drenar un volumen establecido de pasta húmeda a través de una tela metálica cuando se retira un tapón y se aplica un vacío a la cara de la tela metálica opuesta a la cara sobre la que está presente la pasta húmeda.

- 50 La pasta húmeda usada se basó en una pasta de papel para papel fino estándar, que consistía en un 60% de sulfato de pasta de abedul blanqueada y 40% de sulfato de pasta de pino blanqueada. Se añadió un 30% de carbonato de calcio molido a la pasta húmeda como carga, y se añadieron 0,3 g/l de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ para aumentar la conductividad. El pH de la pasta húmeda era de 8,1, la conductividad 1,5 mS/cm, y la consistencia 0,5%. En los

ensayos, los soles a base de sílice se ensayaron junto con un polímero catiónico que era almidón catiónico que tenía un grado de sustitución de aproximadamente 0,042. El almidón se añadió en una cantidad de 8 kg/tonelada, calculado como almidón seco en pasta de papel seca.

5 La pasta húmeda se agitó en una vasija con deflectores a una velocidad de 1500 rpm en todo el ensayo, y el ensayo y las adiciones de productos químicos a la pasta húmeda se hicieron como se indica a continuación:

- i) añadir almidón catiónico seguido de agitación durante 30 segundos;
- ii) añadir sol a base de sílice seguido de agitación durante 15 segundos; y
- iii) drenar la pasta húmeda a la vez que se registra automáticamente el tiempo de drenaje.

10 Las Tablas 1 a 3 muestran los resultados obtenidos cuando se usan dosificaciones variables de sol a base de sílice, kg/tonelada, calculadas como SiO₂ y en base a la pasta de papel seca.

Tabla 1

n.º de ensayo	Dosificación de almidón catiónico [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 1	Ref. 1a	Ref. 1c
1	8	0	19,4	19,4	19,4
2	8	1,0	13,4	14,7	14,9
3	8	1,5	12,4	13,7	13,9
4	8	2,0	10,8	13,1	13,3

n.º de ensayo	Dosificación de almidón catiónico [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 2	Ref. 1a	Ref. 2a
1	8	0	19,4	19,4	19,4
2	8	1,0	13,8	14,7	14,1
3	8	1,5	12,2	13,7	13,7
4	8	2,0	11,1	13,1	12,6

n.º de ensayo	Dosificación de almidón catiónico [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 3	Ref. 1a	Ref. 3a
1	8	0	19,4	19,4	19,4
2	8	1,0	12,6	14,7	11,4
3	8	1,5	10,0	13,7	10,5
4	8	2,0	9,2	13,1	10,9

15 Ejemplo 10

Los soles a base de sílice de acuerdo con Ejemplos 1 a 3 se evaluaron adicionalmente siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9, excepto que se usó una poliacrilamida catiónica ("PAM") en lugar de almidón catiónico. Además, la pasta húmeda se agitó en una vasija con deflectores a una velocidad de 1.500 rpm durante todo el ensayo y las adiciones de productos químicos a la pasta húmeda se hicieron como se indica a continuación:

- 20 i) añadir poliacrilamida catiónica seguido de agitación durante 20 segundos;
- ii) añadir sol a base de sílice seguido de agitación durante 10 segundos; y
- iii) drenar la pasta húmeda mientras se registra automáticamente el tiempo de drenaje.

Las Tablas 4 a 6 muestran los resultados obtenidos al usar diferentes dosificaciones de poliacrilamida catiónica, kg/tonelada, calculadas como almidón seco sobre pasta de papel seca, y sol a base de sílice, kg/tonelada, calculado

como SiO₂ y en base a la pasta de papel seca.

Tabla 4

n.º de ensayo	Dosificación de PAM catiónica [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 1	Ref. 1a	Ref. 1c
1	0,8	0	17,2	17,2	17,2
2	0,8	0,25	10,4	11,1	11,5
3	0,8	0,50	7,8	8,2	9,0
4	0,8	0,75	6,9	7,1	7,5

Tabla 5

n.º de ensayo	Dosificación de PAM catiónica [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 2	Ref. 1a	Ref. 2a
1	0,8	0	17,2	17,2	17,2
2	0,8	1,0	9,8	11,1	10,0
3	0,8	1,5	7,2	8,2	7,7
4	0,8	2,0	6,6	7,1	7,4

n.º de ensayo	Dosificación de PAM catiónica [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 3	Ref. 1a	Ref. 3a
1	0,8	0	17,2	17,2	17,2
2	0,8	1,0	9,9	11,1	11,2
3	0,8	1,5	7,5	8,2	9,6
4	0,8	2,0	6,8	7,1	10,1

Ejemplo 11

Los soles a base de sílice de acuerdo con Ejemplos 4 a 6 se ensayaron frente a soles a base de sílice de acuerdo con el Ejemplo 8 siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9.

10 Las Tablas 7 a 9 muestran los resultados obtenidos al usar dosificaciones variables de sol a base de sílice, kg/tonelada, calculadas como SiO₂ y en base a la pasta de papel seca.

Tabla 7

n.º de ensayo	Dosificación de almidón catiónico [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 4	Ref. 1a	Ref. 1d
1	8	0	20,6	20,6	20,6
2	8	1,0	14,6	15,5	15,1
3	8	1,5	13,3	14,1	14,4
4	8	2,0	12,4	13,6	13,4

Tabla 8

n.º de ensayo	Dosificación de almidón catiónico [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 5	Ref. 1a	Ref. 2a
1	8	0	20,6	20,6	20,6
2	8	1,0	13,9	15,5	14,7
3	8	1,5	12,8	14,1	13,6
4	8	2,0	12,5	13,6	13,5

5 Tabla 9

n.º de ensayo	Dosificación de almidón catiónico [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 6	Ref. 1a	Ref. 3
1	8	0	20,6	20,6	20,6
2	8	1,0	11,3	15,5	10,5
3	8	1,5	9,6	14,1	10,0
4	8	2,0	9,1	13,6	10,0

Ejemplo 12

Los soles a base de sílice de acuerdo con Ejemplos 4 a 6 se ensayaron frente a soles a base de sílice de acuerdo con el Ejemplo 8 siguiendo el procedimiento del Ejemplo 10.

- 10 Las Tablas 10 a 12 muestran los resultados obtenidos al usar dosificaciones variables de sol a base de sílice, kg/tonelada, calculadas como SiO₂ y en base a la pasta de papel seca.

Tabla 10

n.º de ensayo	Dosificación de PAM catiónica [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 4	Ref. 1b	Ref. 1c
1	0,8	0	16,0	16,0	16,0
2	0,8	0,25	9,5	10,8	10,7
3	0,8	0,50	6,9	8,1	8,0
4	0,8	0,75	6,0	7,8	7,1

Tabla 11

n.º de ensayo	Dosificación de PAM catiónica [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 5	Ref. 2a	Ref. 2b
1	0,8	0	16,0	16,0	16,0
2	0,8	0,25	8,6	9,1	8,7
3	0,8	0,50	6,6	7,9	7,4
4	0,8	0,75	6,0	7,6	7,2

Tabla 12

n.º de ensayo	Dosificación de PAM catiónica [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]	
			Ej. 6	Ref. 3
1	0,8	0	16,0	16,0
2	0,8	0,25	9,2	10,5
3	0,8	0,50	7,1	9,0
4	0,8	0,75	6,9	10,2

5 Ejemplo 13

El sol a base de sílice de acuerdo con el Ejemplo 7 se ensayó frente a sol a base de sílice de acuerdo con el Ejemplo 8 siguiendo el procedimiento del Ejemplo 9.

La Tabla 13 muestra los resultados obtenidos al usar dosificaciones variables de sol a base de sílice, kg/tonelada, calculadas como SiO₂ y en base a la pasta de papel seca.

10 Tabla 13

n.º de ensayo	Dosificación de almidón catiónico [kg/t]	Dosificación de sílice [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]		
			Ej. 7	Ref. 1b	Ref. 1c
1	8	0	27,1	27,1	27,1
2	8	1,0	16,6	18,3	18,5
3	8	1,5	14,8	17,2	16,7
4	8	2,0	13,3	15,8	16,1

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un sol a base de sílice acuosa que tiene un valor S en el intervalo de 10 a 50% que comprende:
 - 5 (a) proporcionar una resina de intercambio iónico catiónica que tiene al menos parte de su capacidad de intercambio iónico en forma de hidrógeno;
 - (b) poner en contacto dicha resina de intercambio iónico con una solución acuosa de silicato de metal alcalino para formar una suspensión acuosa;
 - (c) agitar dicha suspensión acuosa hasta que el pH de la fase acuosa esté en el intervalo de 5,0 a 8,0 y para permitir la agregación de partículas y la formación de microgel;
 - 10 (d) ajustar el pH de dicha fase acuosa por encima de 9,0 añadiendo al menos un material alcalino seleccionado entre silicatos de metales alcalinos acuosos, hidróxidos de metales alcalinos acuosos e hidróxido de amonio; y
 - (e) separar dicha resina de intercambio iónico de la fase acuosa después de la etapa (c) o después de la etapa (d).
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el sol a base de sílice obtenido tiene un valor S en el intervalo de 12 a 40%.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa (c) la suspensión acuosa se agita hasta que el pH de la fase acuosa está en el intervalo de 6,5 a 7,5.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (c), la suspensión se agita para permitir la agregación de partículas o la formación de microgel correspondientes a un valor S en el intervalo de 4 a 45%.
- 20 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (c), la suspensión se agita para permitir la agregación de partículas o la formación de microgel correspondientes a un valor S en el intervalo de 10 a 25%.
- 25 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina de intercambio iónico se separa de la fase acuosa después de la etapa (c) pero antes de la etapa (d).
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la resina de intercambio iónico se separa de la fase acuosa después de la etapa (d).
- 30 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (d), se ajusta el pH de la fase acuosa para estar en el intervalo de aproximadamente 9,5 a aproximadamente 11,2.
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (d) comprende añadir silicato de metal alcalino acuoso.
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (d) comprende añadir hidróxido de metal alcalino acuoso.
- 35 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (d) comprende añadir un compuesto que contiene nitrógeno orgánico.
12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (d) comprende añadir hidróxido de colina.
- 40 13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (b) el pH de la solución acuosa de silicato de metal alcalino está por encima de 11.
14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (b), el pH de la solución acuosa de silicato de metal alcalino está por encima de 12.
15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sol a base de sílice obtenido contiene partículas a base de sílice que tienen una superficie específica de 700 a 950 m²/g.
- 45 16. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa (c), la agitación tiene lugar durante un periodo de tiempo de 5 a 240 minutos.