

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 776**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/141** (2006.01)

**C01B 33/145** (2006.01)

**D21H 17/37** (2006.01)

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2014 PCT/EP2014/067695**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024951**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2014 E 14752874 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3036192**

54 Título: **Sol de sílice**

30 Prioridad:

**23.08.2013 EP 13181479**

**15.10.2013 EP 13188730**

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

**19.02.2019**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.**  
**(100.0%)**

**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**SANNE, ERIK y**  
**HANSSON, FREDDIE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 700 776 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**

Sol de sílice

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un sol de sílice y a su producción y uso. La invención proporciona un sol de sílice que es adecuado para su uso como agente floculante, en particular como adyuvante de drenaje y retención en la fabricación de papel.

**Antecedentes de la invención**

- 10 En la técnica de fabricación de papel, una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, y carga y aditivos opcionales, se introduce en una caja de alimentación que expulsa la suspensión celulósica sobre una tela metálica formadora. El agua se drena de la suspensión celulósica para proporcionar una banda de papel húmedo que adicionalmente se deshidrata y seca en la sección de secado de la máquina de papel. Se introducen convencionalmente adyuvantes de drenaje y retención en la suspensión celulósica para facilitar el drenaje y aumentar la adsorción de partículas finas sobre las fibras celulósicas para que se retengan con las fibras.

- 15 Se han utilizado extensamente soles de sílice como adyuvantes de drenaje y retención, generalmente en combinación con polímeros orgánicos cargados. Tales sistemas de aditivos se encuentran entre los más eficientes que se usan actualmente en la industria de fabricación de papel. Los ejemplos de soles de sílice conocidos en la técnica incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 4.388.150 y 6.372.806 así como las publicaciones de solicitud de patente internacional Nos. WO 91/07350, 91/07351, 94/05596, 98/30753, 98/56715, 00/66491, 00/66492, 2005/097678, 2005/100241, 2008/150230 y 2010/006994.

- 20 Sería deseable proporcionar un sol de sílice con un mejor rendimiento de drenaje y retención en la producción de papel y cartón. También sería deseable proporcionar un método para producir tal sol de sílice. También sería deseable proporcionar un procedimiento para fabricar papel y cartón con un mejor rendimiento de drenaje y retención.

**Compendio de la invención**

- 25 La presente invención se refiere generalmente a un sol de sílice que tiene un pH superior a aproximadamente 10, una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es metal alcalino, de 6 a 16, una concentración de sílice soluble superior a aproximadamente 3000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , y un valor de S de 18 a 40%.

La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de un sol de sílice que comprende:

- (a) acidificar una disolución acuosa de silicato de metal alcalino a un pH de 1 a 4 para formar un sol ácido,
- 30 (b) alcalinizar el sol ácido mediante la adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino para obtener un sol intermedio e interrumpir la adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino cuando el sol intermedio ha alcanzado un pH de 5 a 8.
- (c) agitar el sol intermedio durante un periodo de tiempo de 10 a 6000 segundos sin adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino,
- 35 (d) alcalinizar el sol intermedio mediante la adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino para obtener un sol de sílice que tiene un pH superior a 10 y una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es un metal alcalino, de 6:1 a 16:1, y
- (e) opcionalmente añadir un compuesto de aluminio al sol ácido, sol intermedio o sol de sílice.

- 40 La intención se refiere además al uso del sol de sílice de la invención como agente floculante, tanto en la purificación de agua como en la producción de papel y cartón como adyuvante de drenaje y retención.

La invención además se refiere en general a un procedimiento para producir papel y cartón, que comprende:

- (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas;
- (ii) añadir a la suspensión uno o más adyuvantes de drenaje y retención que comprenden un sol de sílice de la invención, y
- 45 (iii) deshidratar la suspensión obtenida para proporcionar una hoja o banda de papel o cartón.

**Descripción detallada de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sol de sílice, denominado también en esta memoria "sol", "sol de partículas de sílice", o "sol que contiene partículas de sílice", que es adecuado para usar como agente

floculante, por ejemplo en la fabricación de papel y la purificación de agua, en particular como adyuvante de drenaje y retención en la fabricación de papel. La expresión “adyuvante de drenaje y retención”, como se usa en la presente memoria, se refiere a uno o más aditivos que, cuando se añaden a una suspensión acuosa celulósica, proporcionan un mejor drenaje y/o retención que los que se obtienen cuando no se añaden dichos uno o más aditivos.

- 5 El sol de sílice de la invención proporciona varias mejoras cuando se usa como aditivo en la producción de papel y cartón, en particular cuando se produce papel y cartón a partir de suspensiones celulósicas que tienen baja conductividad y/o demanda catiónica. Tales suspensiones celulósicas se usan normalmente en la producción de papel y cartón a partir de pasta química y pasta de fibra reciclada, por ejemplo en fábricas de papel y cartón no integradas y fábricas que usan una cantidad sustancial de fibra reciclada. El uso del sol de sílice según la invención  
10 hace posible aumentar el drenaje (deshidratación) y la retención, disminuir el consumo de vapor en la sección de secado y/o aumentar la velocidad de la máquina de fabricación de papel y cartón, usar una dosis menor de aditivo para dar un efecto de drenaje y retención correspondiente, y mejorar la formación de papel y cartón, conduciendo de este modo a procedimientos mejorados de fabricación de papel y cartón, mejor calidad del papel y cartón producidos, y beneficios económicos. El sol de sílice de la invención presenta también una estabilidad mejorada, en particular cuando se diluye con agua, y una estabilidad mejorada frente a la precipitación, agregación y gelificación.  
15 De este modo la presente invención proporciona beneficios en términos de aplicación y uso del sol de sílice.

- Preferiblemente, el sol según la invención es acuoso. El sol contiene partículas de sílice, es decir, partículas de, o basadas en, sílice o  $\text{SiO}_2$  que son preferiblemente aniónicas y preferiblemente coloidales, es decir, en el intervalo coloidal de tamaño de partícula. Las dispersiones acuosas de este tipo se denominan normalmente soles.  
20 Preferiblemente, las partículas de sílice se han preparado mediante polimerización por condensación de compuestos silíceos, por ejemplo ácidos silícicos y silicatos. También pueden estar presentes otros elementos o componentes en la fase acuosa del sol y/o en las partículas de sílice. Tales elementos o componentes pueden estar presentes como impurezas o como resultado de una introducción o modificación deliberada.

- El sol de sílice de la invención tiene un pH de al menos 10,0 o al menos 10,2 y normalmente al menos 10,5. Normalmente, el pH del sol de sílice es de hasta 11,5, más a menudo hasta 11,3 y con frecuencia aproximadamente 11,0.  
25

- El sol de sílice de la invención tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es un metal alcalino, de al menos 6:1, convenientemente al menos 8:1, preferiblemente al menos 10:1. La relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  es de hasta 16:1, adecuadamente hasta 15:1 o hasta 14:1. El metal alcalino M puede ser litio, sodio, potasio, y una mezcla de los mismos, preferiblemente sodio, y las relaciones molares definidas anteriormente son preferiblemente la relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ .  
30

- El sol de sílice de la invención tiene una concentración de sílice soluble de al menos 3.000 mg de  $\text{SiO}_2$  por litro de sol líquido (mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ ), normalmente al menos 3.500 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$  o al menos 4.000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ . La concentración de sílice soluble puede ser de hasta 12.000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , normalmente hasta 10.000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$  o hasta 8.000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , convenientemente hasta 6.000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ . El sol de sílice es preferiblemente acuoso, y los valores anteriores son preferiblemente por litro de sol acuoso (mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ ). La concentración de sílice soluble se mide y calcula como se ha descrito por J.B. Mullin y J. P. Riley en Anal. Chim. Acta, vol. 12 (1955), pp. 162-176 usando un espectrofotómetro UV-VIS Helios Alfa, Unicam.  
35

- El sol de sílice de la invención tiene normalmente una conductividad de al menos 3,0 mS/cm o al menos 4,0 mS/cm, convenientemente al menos 5,0 o al menos 6,0 mS/cm, preferiblemente al menos 7,0 mS/cm. Normalmente la conductividad es de hasta 12,0 mS/cm, convenientemente hasta 10,0 mS/cm. La conductividad se puede medir por medio de una técnica conocida, por ejemplo usando un medidor de conductividad CDM92, Radiometer, Copenhagen.  
40

- El sol de sílice de la invención tiene normalmente un valor S de al menos 18% o al menos 20%, convenientemente al menos 26% o al menos 30%. El valor S es de hasta el 40% o hasta 38% y convenientemente hasta 35%. El valor S se mide y calcula como se ha descrito por R. K. Iler & R. L. Dalton en J. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957. El valor S de un sol de sílice indica el grado de formación de agregados o microgeles, y un valor S más bajo indica un mayor grado de formación de agregados y microgeles.  
45

- El sol de sílice de la invención puede comprender aluminio, y el sol de sílice se puede modificar con aluminio. El aluminio puede estar presente en la fase continua, o acuosa, del sol y/o en las partículas de sílice. Convenientemente, el sol de sílice contiene partículas de sílice que se modifican con aluminio, y preferiblemente las partículas de sílice se modifican en la superficie con aluminio. Si el sol de sílice comprende aluminio, y si el sol y/o las partículas de sílice se modifican con aluminio como se ha definido anteriormente, el sol de sílice normalmente tiene una relación molar de Si:Al de al menos 4:1 o al menos 25:1, convenientemente al menos 50:1, preferiblemente al menos 75:1, y la relación molar de Si:AL puede ser de hasta 400:1, normalmente hasta 250:1, convenientemente hasta 200:1 y preferiblemente hasta 150:1.  
50  
55

Alternativamente, el sol de sílice de la invención puede estar libre o esencialmente libre de aluminio, y el sol de sílice puede contener partículas de sílice que no están modificadas con aluminio. Esto significa que el aluminio puede

estar presente en el sol como una impureza, en la fase continua, o acuosa, del sol y/o en las partículas de sílice, y entonces el sol de sílice tiene normalmente una relación molar de Si:Al de al menos 400:1 o al menos 500:1, convenientemente al menos 600:1, dependiendo de las propiedades del material de partida usado para preparar el sol de sílice.

- 5 Las partículas de sílice del sol tienen una superficie específica de al menos 300 m<sup>2</sup>/g o al menos 500 m<sup>2</sup>/g, convenientemente al menos 600 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente al menos 750 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica es normalmente de hasta 1500 m<sup>2</sup>/g o al menos 1300 m<sup>2</sup>/g, convenientemente hasta 1100 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica se mide por medio de valoración química con NaOH como se ha descrito por G. W. Sears, Jr. en Analytical Chemistry 28 (1956): 12, 1981-1983, después de la apropiada separación o ajuste de cualquier compuesto presente en la muestra que  
10 pueda alterar la valoración, como el aluminio y compuestos de boro, por ejemplo como se ha descrito por Sears y en la patente de EE.UU. No. 5.176.891. Las superficies específicas dadas en la presente memoria representan la superficie específica media de las partículas de sílice presentes en el sol.

- 15 El sol de sílice de la invención tiene generalmente un contenido de sílice (SiO<sub>2</sub>) de al menos 2% en peso o al menos 3% en peso, convenientemente al menos 5% en peso o al menos 8% en peso y preferiblemente al menos 10% en peso. Normalmente, el contenido de sílice es de hasta 30% en peso o hasta 20% en peso y convenientemente hasta 15% en peso. Con el fin de simplificar el envío y reducir los costos de transporte, generalmente es preferible enviar un sol de sílice de alta concentración de la invención, pero también es posible diluir y mezclar el sol de sílice con agua hasta un contenido de sílice sustancialmente inferior antes de usar, por ejemplo un contenido de sílice de 0,05 a 2% en peso o de 0,1 a 1,5% en peso. La dilución y mezcla con agua antes de usar en un procedimiento para  
20 producir papel y cartón puede dar como resultado una buena mezcla con los componentes de suministro de la suspensión celulósica. Una ventaja asociada con el sol de sílice de la invención es que es menos sensible a la dilución con agua, en particular agua que contiene una cantidad sustancial de calcio, que se usa normalmente en la industria de fabricación de papel, y de este modo el presente sol de sílice muestra una estabilidad mejorada frente a la precipitación, también durante almacenamiento prolongado a temperaturas elevadas, que puede conducir a  
25 agregación y gelificación.

Otra ventaja asociada con el presente sol de sílice es que se puede añadir tal como está, o con un alto contenido de sílice, a la suspensión celulósica, es decir, sin dilución y mezcla con agua, y aún da como resultado una buena y mejor mezcla con los componentes de suministro de la suspensión celulósica.

- 30 La viscosidad del sol de sílice de la invención puede variar dependiendo, por ejemplo, del contenido de sílice del sol. La viscosidad es a menudo al menos 2 cP, o al menos 3 cP, convenientemente al menos 3,5 cP. Normalmente, la viscosidad es de hasta 15 cP o hasta 10 cP, convenientemente hasta 8,0 cP. La viscosidad se puede medir por medio de una técnica conocida, por ejemplo usando un viscosímetro Brookfield LVDV-II + Pro, huso ULA (00).

- 35 Según la invención, el sol de sílice se puede producir usando un silicato de metal alcalino como material de partida mediante un procedimiento que comprende acidificación, alcalinización, formación de partículas, crecimiento de partículas, agregación de partículas y formación de microgeles, opcional modificación con aluminio y concentración opcional. El material de partida es una disolución acuosa de silicato de metal alcalino, o vidrio acuoso. Los ejemplos de silicatos de metales alcalinos adecuados incluyen silicatos de litio, sodio, potasio y sus mezclas, preferiblemente silicato sódico. El silicato de metal alcalino tiene normalmente una relación molar de SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O, en la que M es metal alcalino, de 1:1 a 15:1, convenientemente 1,5:1 a 4,5:1, preferiblemente 2,5:1 a 4,0:1. El silicato de metal alcalino  
40 acuoso usado tiene normalmente un contenido de SiO<sub>2</sub> de 1 a 35% en peso, convenientemente 3 a 30% en peso. La disolución acuosa de silicato de metal alcalino tiene normalmente un pH superior a 12, típicamente superior a 13.

- 45 En el procedimiento, la disolución acuosa de silicato de metal alcalino se somete a acidificación. Durante la acidificación, la formación y crecimiento de partículas de sílice tiene lugar preferiblemente. La acidificación se puede realizar mediante la adición de un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, y/o por medio de otras sustancias químicas conocidas para acidificación, por ejemplo sulfato amónico y dióxido de carbono. Preferiblemente, la acidificación se realiza por medio de un intercambiador catiónico ácido. La acidificación se realiza preferiblemente por medio de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida, por ejemplo una resina de intercambio catiónico de tipo ácido sulfónico. La acidificación de la disolución acuosa de silicato de metal alcalino se realiza para proporcionar una disolución acuosa acidificada, o sol ácido, que tiene un pH de 1,0 a 4,0,  
50 convenientemente de 2,0 a 4,0 y preferiblemente de 2,2 a 3,0.

- 55 El sol ácido puede someterse a un crecimiento adicional de partículas y/o agregación de partículas, o aglomeración. Esto se puede lograr mediante almacenamiento a temperatura ambiente durante periodos de tiempo algo más prolongados, por ejemplo durante un día o hasta 3 a 4 días, o mediante tratamiento térmico en el que el periodo de tiempo y temperatura se pueden ajustar de manera que se use un periodo de tiempo más corto a una temperatura más alta. Es posible usar una temperatura bastante alta durante un periodo de tiempo muy corto, y también es posible usar una temperatura más baja durante un periodo de tiempo algo más largo. En el tratamiento térmico, el sol acidificado se puede calentar a una temperatura de al menos 25°C, convenientemente de 30°C a 95°C y preferiblemente de 35°C a 80°C. El tratamiento térmico se realiza normalmente durante al menos aproximadamente 10 minutos, convenientemente de 15 a 600 minutos o de 20 a 240 minutos.

El sol ácido se alcaliniza mediante adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino para obtener un sol intermedio y después la adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino se detiene cuando el sol intermedio ha alcanzado un pH de 5 a 8, preferiblemente un pH de 6 a 8. Posteriormente, el sol intermedio se agita durante un periodo de tiempo de al menos 10 segundos, convenientemente al menos 60 segundos y preferiblemente al menos 300 segundos, y se puede agitar durante un periodo de tiempo de hasta 6000 segundos, convenientemente hasta 5000 segundos y preferiblemente hasta 1200 segundos sin adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino, preferiblemente de 300 a 1200 segundos, tras lo cual el sol intermedio se alcaliniza adicionalmente mediante adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino para obtener un sol de sílice que tiene un pH por superior a aproximadamente 10 y una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es metal alcalino, de 6:1 a 16:1, preferiblemente el pH es de 10,5 a 11,5 y la relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  es de 10:1 a 14:1, y preferiblemente M es sodio.

El sol intermedio se somete a alcalinización usando una disolución acuosa de silicato de metal alcalino, opcionalmente usando el vidrio acuoso del material de partida como se ha definido anteriormente, que incluye su metal alcalino, relación molar, contenido de sílice y valor de pH. La alcalinización se realiza a un pH de al menos aproximadamente 10, normalmente al menos aproximadamente 10,5, y la alcalinización se realiza normalmente a un pH de hasta aproximadamente 11,5. Además la alcalinización se realiza normalmente hasta una relación molar final de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es metal alcalino, de al menos 6:1, convenientemente al menos 8:1 y preferiblemente al menos 10:1, y hasta 16:1, convenientemente hasta 15:1 o hasta 14:1.

La agregación de partículas y formación de microgeles se pueden lograr de varias maneras. El grado de formación de agregados y microgeles puede verse afectado por los contenidos de sal y sílice durante las etapas de acidificación y alcalinización, y por el periodo de tiempo y frecuencia durante los cuales la disolución de silicato de metal alcalino y/o sol ácido pasan a través de un mínimo de estabilidad a un pH en el intervalo de 5 a 8. Manteniendo la disolución de silicato de metal alcalino y sol ácido bajo agitación vigorosa durante las etapas de acidificación y alcalinización, respectivamente, en el intervalo de pH de 5 a 8, normalmente de 6 a 8, durante un periodo de tiempo prolongado, de 10 a 6000 segundos, por ejemplo de 10 a 600 segundos, se puede obtener el grado deseado de formación de agregados y microgeles, correspondiente a un valor S del sol de sílice final como se ha definido anteriormente. Convenientemente, la agregación de partículas y formación de microgeles se obtienen durante la etapa de alcalinización en el pH y periodo de tiempo definidos anteriormente.

El sol de sílice puede comprender aluminio y puede ser modificado con aluminio. La modificación con aluminio se puede lograr añadiendo un compuesto de aluminio al sol ácido, sol intermedio o sol alcalinado, es decir, sol de sílice, por ejemplo al sol que se está alcalinizando, es decir, durante la alcalinización, por lo que el compuesto de aluminio se puede añadir junto con la disolución acuosa de silicato de metal alcalino como se ha definido anteriormente. Los ejemplos de compuestos de aluminio adecuados incluyen sales de aluminio alcalinas, por ejemplo aluminatos, convenientemente un aluminato acuoso, por ejemplo aluminato sódico, aluminato potásico y sus mezclas, preferiblemente aluminato sódico. Cuando se usa un compuesto de aluminio, se añade preferiblemente en una cantidad para proporcionar la relación molar de Si:Al como se ha definido anteriormente.

Si se desea, el sol de sílice obtenido después de la alcalinización se puede someter a concentración. Esto se puede realizar de una manera conocida, por ejemplo mediante métodos osmóticos, evaporación y ultrafiltración. La concentración del sol de sílice se puede hacer después de haber sido alcalinado parcial o completamente.

El sol de sílice obtenido se puede diluir con agua para reducir el contenido de sílice a un valor deseado. La dilución con agua tiene lugar normalmente a contenidos de sílice dentro del intervalo de 0,05 a 2% en peso o de 0,1 a 1,5% en peso. La dilución con agua purificada aumenta normalmente la estabilidad del sol de sílice.

El sol de sílice de la invención es adecuado para su uso como agente floculante, por ejemplo en la producción de pasta, papel y cartón, preferiblemente como un adyuvante de drenaje y retención, y en la purificación de agua, tanto para la purificación de diferentes tipos de agua residual como para la purificación de aguas de vertido de la industria de pasta y papel. Los soles de sílice se pueden usar como agente floculante, preferiblemente como adyuvante de drenaje y retención, en combinación con uno o más polímeros orgánicos que se pueden seleccionar de polímeros aniónicos, anfóteros, no iónicos, y catiónicos y sus mezclas. Muy conocido en la técnica es el uso de tales polímeros como agentes floculantes y como adyuvantes de drenaje y retención.

El polímero se puede obtener a partir de fuentes naturales o sintéticas, y puede ser lineal, ramificado o reticulado. Los ejemplos de polímeros orgánicos generalmente adecuados incluyen almidones aniónicos, anfóteros y catiónicos; polímeros aniónicos, anfóteros y catiónicos basados en acrilamida, que incluyen esencialmente polímeros lineales, ramificados y reticulados, aniónicos y catiónicos basados en acrilamida; así como poli(cloruro de dialil-dimetilamonio) catiónico; polietileniminas catiónicas; poliaminas catiónicas; poliamidoaminas catiónicas y polímeros basados en vinilamida, resinas de melamina-formaldehído y de urea-formaldehído. Convenientemente, el sol de sílice se usa en combinación con al menos un polímero catiónico o anfótero, preferiblemente almidón catiónico y poli(acrilamida) catiónica, que se pueden usar individualmente, juntos entre sí o junto con otros polímeros, por ejemplo otros polímeros catiónicos y/o aniónicos, convenientemente poli(acrilamida) aniónica. El peso molecular medio ponderado del polímero es convenientemente superior a 1000000 y preferiblemente superior a 2000000. El límite superior del peso molecular medio ponderado del polímero no es crítico; puede ser 5000000, normalmente

30000000 y convenientemente 25000000. Sin embargo, el peso molecular medio ponderado de los polímeros obtenidos a partir de fuentes naturales puede ser mayor.

5 El sol de sílice de la invención también se puede usar en combinación con uno o más coagulantes, ya sea con o sin el uso conjunto del(de los) polímero(s) orgánico(s) descrito(s) anteriormente. Los ejemplos de coagulantes adecuados incluyen coagulantes orgánicos, por ejemplo coagulantes poliméricos orgánicos solubles en agua, y coagulantes inorgánicos. Los coagulantes se pueden usar individualmente o juntos, es decir, un coagulante polimérico se puede usar en combinación con un coagulante inorgánico. Los coagulantes son preferiblemente catiónicos. Los ejemplos de coagulantes catiónicos poliméricos orgánicos, solubles en agua, y adecuados incluyen poliaminas catiónicas, poliamidoaminas, polietileniminas, polímeros de condensación de dicianidamida y polímeros de monómero etilénicamente insaturado soluble en agua o de 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 normalmente al menos 80% en moles, convenientemente 100% en moles. Los ejemplos de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados adecuados incluyen met(acrilatos) de dialquilaminoalquilo y dialquilaminoalquil-acrilamidas, preferiblemente en forma cuaternizada, y cloruros de dialil-dialquil-amonio, por ejemplo, cloruro de dialil-dimetil-amonio (DADMAC), preferiblemente homopolímeros y copolímeros de DADMAC. Los coagulantes catiónicos poliméricos orgánicos tienen normalmente un peso molecular medio ponderado en el intervalo de 1000 a 700000, convenientemente de 10000 a 500000. Los ejemplos de coagulantes inorgánicos adecuados incluyen compuestos de aluminio, por ejemplo alumbre y compuestos de polialuminio, por ejemplo policloruros de aluminio, polisulfatos de aluminio, polisulfatos silicatos de aluminio y sus mezclas, preferiblemente alumbre y policloruro de aluminio.

10 Los adyuvantes adecuados de drenaje y retención para su uso según la invención incluyen diversas combinaciones del presente sol de sílice y uno o más polímeros orgánicos, y compuestos de aluminio opcionales. Los ejemplos de adyuvantes preferidos de drenaje y retención para su uso en el procedimiento de la invención comprenden (i) sol de sílice de la invención y almidón catiónico, (ii) sol de sílice de la invención, almidón catiónico y compuesto de aluminio, preferiblemente alumbre y policloruro de aluminio, (iii) sol de sílice de la invención y poli(acrilamida catiónica, (iv) sol de sílice de la invención, poli(acrilamida catiónica y compuesto de aluminio, preferiblemente alumbre y policloruro de aluminio, (v) sol de sílice de la invención, almidón catiónico y poli(acrilamida catiónica, (vi) sol de sílice de la invención, almidón catiónico, poli(acrilamida catiónica y compuesto de aluminio, preferiblemente alumbre y policloruro de aluminio, (vii) sol de sílice de la invención, poli(acrilamida catiónica y poli(acrilamida aniónica, (viii) sol de sílice de la invención, almidón catiónico y poli(acrilamida aniónica, y (ix) sol de sílice de la invención, almidón catiónico, poli(acrilamida aniónica y compuesto de aluminio, preferiblemente alumbre y policloruro de aluminio.

15 El uno o más adyuvantes de drenaje y retención según la invención se pueden añadir a la suspensión acuosa celulósica, o stock, de manera convencional, y en cualquier orden. Cuando se usan adyuvantes de drenaje y retención que comprenden sol de sílice y polímero orgánico, se prefiere añadir el polímero orgánico al stock antes de añadir el sol de sílice, o añadirlos simultáneamente, incluso si se puede usar el orden de adición opuesto. En una realización, el polímero orgánico se añade antes de una etapa de corte, que se puede seleccionar a partir de las etapas de bombeo, mezcla y limpieza, y el sol de sílice se añade después de esa etapa de corte. En otra realización, el sol de sílice y polímero orgánico se añaden ambos al final del proceso, por ejemplo después de la última etapa de alta cizalladura, que se puede seleccionar a partir de las etapas de bombeo, mezcla y limpieza, preferiblemente después del proceso de centrifugado.

20 Cuando se usan adyuvantes de drenaje y retención que comprenden un sol de sílice y polímeros orgánicos aniónicos y catiónicos, se prefiere añadir el polímero orgánico catiónico a la suspensión celulósica antes de añadir el sol de sílice y el polímero orgánico aniónico. Cuando se usa un coagulante, éste se añade preferiblemente a la suspensión celulósica antes de añadir el sol de sílice.

25 El uno o más adyuvantes de drenaje y retención según la invención se añaden al stock a deshidratar en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites dependiendo de, entre otros, el tipo y número de adyuvantes de drenaje y retención, tipo de suministro, contenido de carga, tipo de carga, punto de la adición, etc. Generalmente, los componentes se añaden en cantidades que dan mejor drenaje y retención de lo que se obtiene al no añadir los componentes. El sol de sílice se añade normalmente en una cantidad de al menos 0,001% en peso, a menudo al menos 0,005% en peso, calculado como  $\text{SiO}_2$  y basado en el suministro seco, es decir, fibras celulósicas secas y carga opcional, y el límite superior es normalmente 1,0% en peso y convenientemente 0,5% en peso. Cada uno de los polímeros orgánicos se añade normalmente en una cantidad de al menos 0,001% en peso, a menudo al menos 0,005% en peso, basado en el suministro seco, y el límite superior es normalmente 3% en peso y convenientemente 1,5% en peso. Cuando se usa un coagulante polimérico catiónico, éste se puede añadir en una cantidad de al menos 0,05% en peso, basado en el suministro seco. Convenientemente, la cantidad está en el intervalo de 0,07 a 0,5% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 0,35% en peso. Cuando se usa un compuesto de aluminio como coagulante inorgánico, se puede añadir en una cantidad de al menos 0,005% en peso, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y basado en el suministro seco. Convenientemente la cantidad está en el intervalo de 0,01 a 3,0% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2,0% en peso.

30 Aditivos adicionales que son convencionales en la producción de papel y cartón pueden, por supuesto, usarse en combinación con el sol de sílice de la invención, tales como, por ejemplo, agentes de resistencia en seco, agentes

de resistencia en húmedo, agentes abrillantadores ópticos, colorantes, agentes de encolado tales como agentes de encolado a base de colofonia y agentes de encolado reactivos con la celulosa, por ejemplo dímeros de alquil- y alquenil-cetena y multímeros de cetenas, anhídridos alquil- y alquenil-succínicos, etc. La suspensión celulósica puede contener también carga mineral, por ejemplo caolín, arcilla china, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio naturales y sintéticos tales como la tiza, mármol molido y carbonato cálcico precipitado.

La expresión "papel y cartón", como se usa en la presente memoria, se refiere a todos los tipos de hojas o productos similares a papel continuo celulósicos. El procedimiento puede usarse en la producción de papel y cartón a partir de diferentes tipos de suspensiones de fibras celulósicas o que contienen celulosa, y las suspensiones contienen convenientemente al menos 25% en peso y preferiblemente al menos 50% en peso de tales fibras, basado en sustancia seca. La suspensión se puede preparar a partir de fibras celulósicas de pasta química, por ejemplo pastas de sulfato, sulfito y organosolv, pasta mecánica, por ejemplo pasta termomecánica, pasta quimio-termomecánica, pasta refinadora y pasta de madera molida, tanto de madera dura como blanda, y también puede basarse en fibras recicladas, opcionalmente a partir de pastas destintadas, y sus mezclas, preferiblemente la suspensión está hecha de pasta que comprende pasta química, pasta de fibras recicladas y sus mezclas. Los ejemplos de grados de papel y cartón adecuados obtenidos por la invención incluyen papel fino, testliner (cartón de revestimiento reciclado), white top liner (revestimiento superior blanco) y craft liner (papel madera).

El procedimiento de esta invención es particularmente útil en la producción de papel y cartón a partir de suspensiones celulósicas que tienen una conductividad y/o demanda catiónica relativamente bajas. En este caso, la conductividad de la suspensión celulósica que se deshidrata en la tela metálica es generalmente de al menos 0,5 mS/cm, convenientemente 0,75 mS/cm, y normalmente es de hasta 5,0 mS/cm, convenientemente hasta 4,0 mS/cm. La conductividad se puede medir mediante equipo estándar, por ejemplo un instrumento WTW LF 539 suministrado por Christian Berner. Además, en este caso, la demanda catiónica de la suspensión celulósica a la que se añaden el uno o más adyuvantes de drenaje y retención que comprenden el sol de sílice es normalmente inferior a 0,75 mEq./l, o inferior a 0,5 mEq./l. La demanda catiónica se puede medir mediante un detector de carga de partículas Mutek suministrado por BTG.

El pH de la suspensión celulósica puede ser de 3 a 10, convenientemente al menos 3,5 y preferiblemente de 4 a 9.

### Ejemplos

La invención se ilustra adicionalmente en los ejemplos siguientes que, sin embargo, no pretenden limitarla. Partes y % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, y todas las suspensiones son acuosas, a menos que se indique de otro modo.

#### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un sol de sílice según la invención:

La disolución acuosa de silicato sódico con una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 3,5:1 y un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 5,0% en peso se intercambiaron iónicamente para formar un sol de sílice ácido bombeándolo a través de una columna rellena con resina catiónica de intercambio iónico Amberlite IR-120 (disponible en Rohm & Haas) que se había regenerado con ácido sulfúrico y de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

A 3000 g del sol ácido obtenido con un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 5,0% en peso se añadió disolución acuosa de silicato sódico, con una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  de aproximadamente 3,4:1 y un contenido de sílice de 5,0% en peso, con agitación hasta que la mezcla obtenida alcanzó un pH de 7,7, tras lo cual la adición de disolución acuosa de silicato sódico se detuvo temporalmente durante un periodo de tiempo de 1974 segundos, y después la adición de disolución acuosa de silicato sódico se reanudó hasta que se formó un sol alcalinizado que tenía un pH de 9,8 y una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 20:1.

El sol alcalinizado se concentró mediante ultrafiltración hasta un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 12,2% en peso y después se añadió más disolución acuosa de silicato sódico con una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  de 3,4:1 y un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 24,2% en peso para formar un sol de sílice completamente alcalinizado que tenía una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  de aproximadamente 12. Se añadió después agua desionizada para lograr un contenido final de  $\text{SiO}_2$  de aproximadamente 12% en peso.

El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ej. 1, tenía un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 12,1% en peso, pH de 11,0, relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 12,5, concentración de sílice soluble de 5200 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , un valor S de 35% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 870  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de otro sol de sílice según la invención:

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la disolución acuosa de silicato sódico se añadió al sol ácido con agitación hasta que la mezcla obtenida alcanzó un pH de 7,6, tras lo cual la adición de disolución acuosa de

silicato sódico se detuvo temporalmente durante un periodo de tiempo de 4920 segundos, y después se reanudó la adición de disolución acuosa de silicato sódico.

5 El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ej. 2, tenía un contenido de SiO<sub>2</sub> de 12,1% en peso, pH de 11,0, relación molar SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 12,5, concentración de sílice soluble de 5400 mg de SiO<sub>2</sub>/l, un valor S de 33% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 870 m<sup>2</sup>/g.

#### Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de un sol de sílice según la invención:

10 Se intercambiò iónicamente disolución de silicato sódico, con una relación molar de SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O de 3,4:1 y un contenido de SiO<sub>2</sub> de 5,5%, para formar un sol de sílice ácido bombeándola a través de una columna rellena con resina de intercambio catiónico fuertemente ácida Lewatit MDS 1368 que se había regenerado con ácido clorhídrico según las instrucciones del fabricante.

15 A 2000 g del sol ácido obtenido con un contenido de SiO<sub>2</sub> de 5,0% en peso se añadió disolución acuosa de silicato sódico, con una relación molar de SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O de 3,4:1 y un contenido de sílice de 5,0%, con agitación hasta que la mezcla obtenida alcanzó un pH de 7,5, tras lo cual la adición de disolución de silicato sódico se detuvo temporalmente durante un periodo de tiempo de 3290 segundos, y después la adición de disolución de silicato sódico se reanudó hasta que se formó un sol alcalinizado que tenía un pH de 9,6.

20 El sol alcalinizado se concentró mediante ultrafiltración hasta un contenido de SiO<sub>2</sub> de 12%. La disolución de silicato sódico que tenía una relación molar de SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O de 3,4:1 y un contenido de SiO<sub>2</sub> de 25,2% se diluyó con agua desionizada y se añadió con agitación para formar un sol de sílice completamente alcalinizado que tenía una relación molar de SiO<sub>2</sub>:M<sub>2</sub>O de aproximadamente 12:1.

El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ej. 3, tenía un contenido de SiO<sub>2</sub> de 11,5%, pH de 11,0, relación molar SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 12:1, concentración de sílice soluble de 3700 mg de SiO<sub>2</sub>/l, un valor de S de 36% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 910 m<sup>2</sup>/g.

#### Ejemplo 4

25 Este ejemplo ilustra la preparación de un sol de sílice según la invención:

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 3, excepto que la disolución de silicato sódico se añadió al sol ácido con agitación hasta que la mezcla obtenida alcanzó un pH de 6,8, tras lo cual la adición de disolución de silicato sódico se detuvo temporalmente durante un periodo de tiempo de 340 segundos, y después se reanudó la adición de disolución de silicato sódico.

30 El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ej. 4, tenía un contenido de SiO<sub>2</sub> de 11,8%, pH de 11,0, relación molar SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 12:1, concentración de sílice soluble de 3300 mg de SiO<sub>2</sub>/l, un valor de S de 35% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 910 m<sup>2</sup>/g.

#### Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de un sol de sílice según la invención:

35 Se produjo un sol de sílice ácido según el procedimiento del Ejemplo 3. A 2000 g del sol ácido con un contenido de SiO<sub>2</sub> de 5,21% se añadieron 70 g de disolución acuosa de silicato sódico con una relación molar de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 3,4:1 y un contenido de SiO<sub>2</sub> de 5,0% con agitación, tras lo cual la adición de disolución de silicato sódico se detuvo temporalmente durante un periodo de tiempo de 310 segundos, y después se reanudó la adición de otros 351 g de la disolución de silicato sódico hasta que se formó un sol alcalinizado que tenía un pH de 9,6. Al sol alcalinizado se añadieron 43,9 g de disolución de aluminato sódico con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2,43% y un contenido de Na<sub>2</sub>O de 1,84% con agitación para formar un sol aluminizado.

El sol aluminizado se concentró por ultrafiltración a un contenido de SiO<sub>2</sub> de 13,1%. A 798 g del sol obtenido se añadieron 56,5 g de disolución de silicato sódico que tenía una relación molar de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 3,4 y un contenido de SiO<sub>2</sub> de 25,2% y con agitación para formar un sol de sílice alcalinizado.

45 El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ej. 5, tenía un contenido de SiO<sub>2</sub> de 12,5%, pH de 10,9, relación molar SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 11,8:1, relación molar de Si:Al de 76:1, concentración de sílice soluble de 5900 mg de SiO<sub>2</sub>/l, un valor de S de 28% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 930 m<sup>2</sup>/g.

#### Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de un sol de sílice según la invención:

50 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que se realizaron pequeñas modificaciones al pH y periodo de

tiempo durante la interrupción temporal de la adición de disolución acuosa de silicato sódico en la etapa de alcalinización, y a la adición adicional de disolución acuosa de silicato sódico y agua al sol de sílice alcalinizado.

5 El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ej. 6, tenía un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 12,2%, pH de 11,0, relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 12,6:1, concentración de sílice soluble de 4900 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , un valor de S de 38% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 920  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de un sol de sílice de la técnica anterior utilizado para comparación:

10 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la disolución acuosa de silicato sódico se añadió continuamente al sol ácido con agitación, es decir, sin interrupción temporal de la adición en el intervalo de pH de 5 a 8, hasta que se formó un sol alcalinizado que tenía un pH de 9,9 y una relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 20:1.

El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ref. 1, tenía un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 11,0% en peso, pH de 11,1, relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 11,7, concentración de sílice soluble de 6900 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , un valor de S de 47% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 900  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Ejemplo 8

15 Se preparó un sol de sílice según la descripción general de la patente de EE.UU. No. 5.368.833. El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ref. 2, tenía un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 7,7% en peso, pH de 9,6, relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 31, relación molar Si:Al de 44, concentración de sílice soluble de 1800 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , un valor de S de 29% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 750  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Ejemplo 9

20 Se preparó un sol de sílice según la descripción general del documento WO 00/66491. El sol de sílice obtenido, denominado Ref. 3, tenía un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 14,8% en peso, pH de 10,8, relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 20:1, concentración de sílice soluble de 2100 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , y un valor de S de 36%, y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 740  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### Ejemplo 10

25 Se preparó un sol de sílice según el procedimiento del Ejemplo 4 del documento WO 00/66491. El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ref. 4, tenía una concentración de sílice soluble de 1700 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ .

#### Ejemplo 11

30 Se preparó un sol de sílice según el procedimiento del Ejemplo 1 del documento US 2005/228057 A1. El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ref. 5, tenía una relación molar Si:Al de 26,2:1, y una concentración de sílice soluble de 1700 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ .

#### Ejemplo 12

Se preparó un sol de sílice según el procedimiento del Ejemplo 4 del documento US 2005/228057 A1. El sol obtenido de partículas de sílice, denominado Ref. 6, tenía una relación molar Si:Al de 30,2:1, una concentración de sílice soluble de 2600 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ .

35 Ejemplo 13

Se preparó un sol de sílice según la descripción general del documento WO 2008/150230. El sol de sílice obtenido, denominado Ref. 7, tenía un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 6,4%, pH de 8,3, relación molar  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 16,9:1, relación molar Si:Al de 8,5:1, concentración de sílice soluble de 2700 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , un valor de S de 12% y contenía partículas de sílice con una superficie específica de 1060  $\text{m}^2/\text{g}$ .

40 Ejemplo 14

45 Se evaluó el rendimiento de retención mediante un recipiente de drenaje dinámico Britt. La suspensión celulósica usada se basó en una mezcla de 30% en peso de sulfato de abedul blanqueado, 30% en peso de sulfato de pino blanqueado y 40% en peso de carbonato cálcico molido. El volumen de stock fue 500 ml, consistencia de 0,45% y pH aproximadamente 8,4. La conductividad del stock se ajustó a 1,48 mS/cm mediante adición de 0,1 g/l de cloruro cálcico y 1,8 g/l de sulfato sódico.

En las pruebas, se usaron soles de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) junto con un policloruro de aluminio (PAC), almidón catiónico (CS) con un grado de sustitución catiónica de 0,042, poliácridamida catiónica (CPAM) que es un copolímero de acrilamida (90% en moles) y de sal cuaternaria de acrilato de dimetilaminoetililo con cloruro de metilo (DMAEA-MCQ) (10% en moles) y que tiene un peso molecular medio ponderado de aproximadamente 10 millones de Dalton.

## ES 2 700 776 T3

La suspensión celulósica se agitó en un recipiente con deflexión a una velocidad constante de 1200 rpm a lo largo de la prueba y las condiciones químicas se realizaron como sigue:

- adición de PAC a la suspensión celulósica 40 segundos antes de la deshidratación,
- adición de CS a la suspensión celulósica 35 segundos antes de la deshidratación,
- 5 - adición de CPAM a la suspensión celulósica 20 segundos antes de la deshidratación,
- adición de SiO<sub>2</sub> a la suspensión celulósica 10 segundos antes de la deshidratación, y
- deshidratación de la suspensión celulósica y después medida de la turbidez del filtrado diluido 15 veces con agua desionizada.

10 El rendimiento de retención de los soles de sílice se muestra en la Tabla 1, en la que los niveles de adición se calculan como producto seco en suministro seco.

Tabla 1

Prueba Nº	PAC [kg/t]	CS [kg/t]	CPAM [kf/t]	SiO <sub>2</sub>		Turbidez [NTU] (unidad de turbidez nefelométrica)]
				[tipo]	[kg/t]	
1	-	-	-	-	-	319
2	1	8	0,3	-	-	139
3	1	8	0,3	Ej. 1	0,6	90
4	1	8	0,3	Ref. 1	0,6	105
5	1	8	0,3	Ref. 2	0,6	113
6	1	8	0,3	Ref. 3	0,6	101

Como es evidente en la Tabla 1, el sol de sílice según la invención, Ej. 1, mostró un rendimiento de retención significativamente mejor que los soles de sílice usados para comparación, Ref. 1, Ref. 2, y Ref. 3.

### 15 Ejemplo 15

Se evaluó el rendimiento de drenaje mediante un analizador de drenaje dinámico (DDA), disponible en PulpEye AB, Suecia, que mide el tiempo para drenar un volumen determinado de stock. El stock se agitó en un recipiente con deflexión a una velocidad de 1500 rpm a lo largo de la prueba mientras se realizaban adiciones de sustancias químicas. Se drenó un volumen de stock de 800 ml a través de una tela metálica al separar un tapón y aplicar vacío en el lado de la tela metálica opuesto al lado en que estaba presente el stock. El rendimiento de drenaje se describe como tiempo (s) de deshidratación.

25 El stock usado en este ejemplo se basó en un suministro que contenía 60% de pasta química, que consistía en 80% de madera dura y 20% de madera blanda, y 40% de carga, carbonato cálcico precipitado (PCC). Se añadieron sales para aumentar la conductividad a aproximadamente 1,5 mS/cm, el pH fue aproximadamente 8,4 y la consistencia de la pasta fue aproximadamente 5,4 g/l.

En las pruebas se usaron los aditivos químicos del Ejemplo 14, excepto que no se usó CPAM. La suspensión celulósica se agitó en un recipiente con deflexión y las adiciones químicas se realizaron como sigue:

- adición de PAC a la suspensión celulósica 43 segundos antes de la deshidratación,
- adición de CS a la suspensión celulósica 35 segundos antes de la deshidratación,
- 30 - adición de SiO<sub>2</sub> a la suspensión celulósica 10 segundos antes de la deshidratación, y
- deshidratación de la suspensión celulósica mientras se registra automáticamente el tiempo de deshidratación.

La Tabla 2 muestra el rendimiento de drenaje de los soles de sílice, en los que los niveles de adición se calculan como producto seco en suministro seco:

Tabla 2

Prueba Nº	PAC [kg/t]	CS [kg/t]	SiO <sub>2</sub>		Deshidratación [segundos]
			[tipo]	[kg/t]	
1	0,13	7	-	-	21,8
2	0,13	7	Ej. 3	0,15	16,4
3	0,13	7	Ej. 3	0,3	12,5
4	0,13	7	Ej. 3	0,6	8,7
5	0,13	7	Ej. 3	1,0	6,8
6	0,13	7	Ej. 4	0,15	16,4
7	0,13	7	Ej. 4	0,3	12,4
8	0,13	7	Ej. 4	0,6	8,6
9	0,13	7	Ej. 4	1,0	6,7
10	0,13	7	Ref. 4	0,15	18,6
11	0,13	7	Ref. 4	0,3	15,7
12	0,13	7	Ref. 4	0,6	11,6
13	0,13	7	Ref. 4	1,0	8,7
14	0,13	7	Ref. 5	0,15	17,9
15	0,13	7	Ref. 5	0,3	13,7
16	0,13	7	Ref. 5	0,6	9,6
17	0,13	7	Ref. 5	1,0	7,5
18	0,13	7	Ref. 6	0,15	17,5
19	0,13	7	Ref. 6	0,3	13,4
20	0,13	7	Ref. 6	0,6	9,1
21	0,13	7	Ref. 6	1,0	7,2

Como es evidente en la Tabla 2, los soles de sílice según la invención, Ej. 3 y Ej. 4, mostraron un rendimiento de drenaje significativamente mejor que los soles de sílice usados para comparación, Ref. 4, Ref. 5 y Ref. 6.

5 Ejemplo 16

Se evaluó el rendimiento de drenaje según el procedimiento del Ejemplo 15 usando diferentes soles de sílice. El stock usado en este ejemplo se basó en un suministro que contenía aproximadamente 60% de pasta química, que consistía en aproximadamente 80% de madera dura y aproximadamente 20% de madera blanda, y aproximadamente 40% de carga, carbonato cálcico precipitado (PCC). Se añadieron sales para aumentar la

10

La Tabla 3 muestra el rendimiento de drenaje de los soles de sílice, en los que los niveles de adición se calculan como producto seco en suministro seco:

Tabla 3

Prueba N°	PAC [kg/t]	CS [kg/t]	SiO <sub>2</sub>		Deshidratación [segundos]
			[tipo]	[kg/t]	
1	0,13	7	-	-	24,3
2	0,13	7	Ej. 5	0,3	14,7
3	0,13	7	Ej. 5	0,6	10,0
4	0,13	7	Ej. 5	0,9	8,0
5	0,13	7	Ej. 6	0,3	15,7
6	0,13	7	Ej. 6	0,6	10,7
7	0,13	7	Ej. 6	0,9	8,6
8	0,13	7	Ref. 5	0,3	18,4
9	0,13	7	Ref. 5	0,6	14,1
10	0,13	7	Ref. 5	0,9	11,1
11	0,13	7	Ref. 6	0,3	17,2
12	0,13	7	Ref. 6	0,6	12,0
13	0,13	7	Ref. 6	0,9	9,5
14	0,13	7	Ref. 7	0,3	16,6
15	0,13	7	Ref. 7	0,6	12,0
16	0,13	7	Ref. 7	0,9	10,0

5 Como es evidente en la Tabla 3, el sol de sílice que contenía partículas de sílice modificadas con aluminio según la invención, Ej. 5, mostró mejor rendimiento de drenaje que los soles de sílice que contenían partículas de sílice modificadas con aluminio usados para comparación, Ref. 5, Ref. 6 y Ref. 7. También el sol de sílice del Ej. 6 según la invención mostró mejor rendimiento de drenaje que los soles de sílice usados para comparación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sol de sílice que tiene un pH superior a 10, una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es metal alcalino, de 6:1 a 16:1, una concentración de sílice soluble superior a 3000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , y un valor de S de 18 a 40%.
- 5 2. El sol de sílice según la reivindicación 1, en donde el sol comprende Al, preferiblemente el sol contiene partículas de sílice que están modificadas con aluminio.
3. El sol de sílice según la reivindicación 1 ó 2, en donde el sol tiene una relación molar de Si:Al de 25:1 a 250:1, preferiblemente de 50:1 a 200:1.
- 10 4. El sol de sílice según la reivindicación 1, en donde el sol contiene partículas de sílice que están esencialmente libres de aluminio, preferiblemente el sol de sílice tiene una relación molar de Si:Al de al menos 400:1, preferiblemente al menos 500:1.
5. El sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol contiene partículas de sílice que tienen una superficie específica de al menos 500  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 750 a 1300  $\text{m}^2/\text{g}$ .
6. El sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol tiene un contenido de sílice de 3 a 20% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso.
- 15 7. El sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol tiene un pH de 10,5 a 11,5.
8. El sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol tiene un valor de S de al menos 20%, preferiblemente de 26 a 38%, más preferiblemente de 30 a 35%.
9. El sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es metal alcalino, de 8:1 a 15:1, preferiblemente de 10:1 a 14:1, y preferiblemente M es sodio.
- 20 10. Sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol tiene una concentración de sílice soluble de al menos 3500 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , preferiblemente de 4000 a 12000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ , lo más preferiblemente de 4500 a 6000 mg de  $\text{SiO}_2/\text{l}$ .
- 25 11. El sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol tiene una conductividad de al menos 4,0 mS/cm, preferiblemente de 6,0 a 10,0 mS/cm.
12. Un procedimiento para producir un sol de sílice que comprende:
  - (a) acidificar una disolución acuosa de silicato de metal alcalino a un pH de 1 a 4 para formar un sol ácido, preferiblemente se usa un intercambiador catiónico ácido para acidificar la disolución acuosa de silicato de metal alcalino,
  - 30 (b) alcalinizar el sol ácido mediante adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino para obtener un sol intermedio e interrumpir la adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino cuando el sol intermedio ha alcanzado un pH de 5 a 8, preferiblemente un pH de 6 a 8,
  - 35 (c) agitar el sol intermedio durante un periodo de tiempo de 10 a 6000 segundos sin adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino, preferiblemente de 60 a 5000 segundos, preferiblemente para obtener agregación de partículas y/o formación de microgeles, y
  - (d) alcalinizar el sol intermedio mediante adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino para obtener un sol de sílice que tiene un pH superior a 10 y una relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ , en la que M es metal alcalino, de 6:1 a 16:1, preferiblemente el pH es de 10,5 a 11,5 y la relación molar de  $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$  es de 10:1 a 14:1, y preferiblemente M es sodio,
  - 40 (e) opcionalmente, añadir un compuesto de aluminio al sol ácido, sol intermedio o sol de sílice.
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en donde el procedimiento comprende añadir un compuesto de aluminio al sol ácido, sol intermedio o sol de sílice, preferiblemente el compuesto de aluminio se añade al sol intermedio sometido a agitación sin adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino o mientras se alcaliniza el sol intermedio y durante la adición de disolución acuosa de silicato de metal alcalino.
- 45 14. El procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, en donde el compuesto de aluminio se añade en una cantidad para obtener un sol de sílice que tiene una relación molar de Si:Al de 25:1 a 250:1, preferiblemente de 50:1 a 200:1.
15. El uso de sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como agente floculante, preferiblemente en la purificación de agua y en la producción de papel y cartón, más preferiblemente como adyuvante de drenaje y retención en la producción de papel y cartón.

16. Un procedimiento para producir papel y cartón que comprende:

(i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas;

(ii) añadir a la suspensión uno o más adyuvantes de drenaje y retención que comprenden un sol de sílice según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y

5 (iii) deshidratar la suspensión obtenida para proporcionar una hoja o banda de papel o cartón o cartón.

17. El procedimiento según la reivindicación 16, en donde dichos uno o más adyuvantes de drenaje y retención comprenden un polímero catiónico, preferiblemente almidón catiónico y/o un polímero sintético catiónico, preferiblemente poliacrilamida catiónica.

10 18. El procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, en donde dichos uno o más adyuvantes de drenaje y retención comprenden un polímero aniónico, preferiblemente poliacrilamida aniónica.

19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, que además comprende añadir a la suspensión un compuesto de aluminio, preferiblemente alumbre o policloruro de aluminio.