



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 192**

51 Int. Cl.:
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 23/76 (2006.01)
C01B 33/146 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04740462 .9**
96 Fecha de presentación : **30.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1644579**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

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

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es: **Kemira Oyj**
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

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

74 Agente: **Miazzetto, Fabrizio**

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

Fabricación de papel con soles de sílice modificados como micropartículas.

La invención se refiere al uso de soles de sílice modificados para la fabricación de papel, soles de sílice modificados de por sí así como procedimientos para su fabricación.

En la fabricación de papel se usan para la mejora de retención, comportamiento de drenaje y formación (entendiéndose con esto la "homogeneidad" o "transparencia" del papel) sistemas de micropartículas. Estos pueden ser tanto de naturaleza orgánica como también inorgánica. Estos se usan preferiblemente en combinación con polímeros catiónicos.

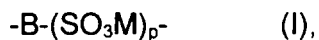
Como micropartículas inorgánicas se usan preferiblemente bentonitas así como soles de sílice (véanse los documentos EP-A-0635602, WO 86/00100 y US 5.603.805). Al contrario que con los sistemas de micropartículas orgánicos, que desempeñan su acción completa también en medio ácido, los sistemas de micropartículas inorgánicos basados en bentonita o sol de sílice tienen la desventaja de que sólo alcanzan su efecto óptimo en medio neutro o alcalino. Los soles de sílice tienen además la desventaja de que son proclives a la gelificación con almacenamientos prolongados. Esto hace que se requieran más aditivos como agentes dispersantes o dopados de superficie con iones de aluminio (documentos EP-A-0185068, US-A-5603805, K.K. Iler, The Chemistry of Silica, Wiley & Sons, Nueva York, 1979, páginas 407-410). Como desventaja adicional los soles de sílice conocidos poseen para la finalidad de sistemas de micropartículas una relación costes - efecto mejorable.

Es objetivo de la presente invención proporcionar soles de sílice como micropartículas para la fabricación de papel que no presenten las desventajas descritas del estado de la técnica.

De forma sorprendente se ha encontrado ahora que consiguen este objetivo soles de sílice que contienen grupos ácido sulfónico y/o grupos mercapto. La invención se refiere por tanto al uso de soles de sílice que contienen grupos ácido sulfónico y/o grupos mercapto como micropartículas en la fabricación de papel, de forma particular en la retención del papel.

En el marco de esta solicitud se entienden con "grupo ácido" también sus sales, de forma particular sales de metal alcalino, como sales de sodio y potasio, sales de metal alcalinotérreo como sales de magnesio y calcio o sales de amonio.

Se prefieren aquellos soles de sílice que presentan un grupo de fórmula (I) y/o II unido a un átomo de silicio,



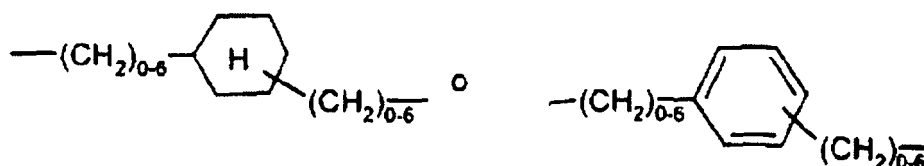
en las que

B significa un miembro puente de valencia (p+1),

p es un número de 1 a 3 y

M representa hidrógeno, metal alcalino, de forma particular Na, Li, K, metal alcalinotérreo, de forma particular Mg, Ca o amonio.

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



Con muy especial preferencia B representa $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ con $n = 1$ a 6, de forma particular 3.

ES 2 308 192 T3

Se prefieren soles de sílice con grupos ácido sulfónico, de forma particular aquellos de fórmula (I), con especial preferencia aquellos de fórmula (Ia)



en donde M tiene el significado anteriormente dado.

Preferiblemente el contenido en azufre referido al SiO_2 del sol de sílice es de 0,1 a 30% en moles, preferiblemente de 0,1 a 8% en moles, de forma particular de 1 a 5% en moles. El contenido en azufre se puede determinar, por ejemplo, con análisis elemental.

Preferiblemente los soles de sílice usados de acuerdo con la invención presentan según el procedimiento TEM (microscopía electrónica de transmisión) un tamaño de partícula medio inferior a 400 nm, preferiblemente de 2 a 200 nm, de forma particular de 2 a 45 nm, con especial preferencia de 2 a 20 nm.

Preferiblemente los soles de sílice de acuerdo con la invención presentan una superficie específica de 300 a 1200 m^2/g , preferiblemente de 400 a 1200 m^2/g , de forma particular de 450 a 1200 m^2/g , medido por titulación de Sears con hidróxido de sodio.

La superficie específica se determina mediante titulación del sol de sílice con NaOH según el procedimiento de Sears (G.W. Sears, Analytical Chem. 28, 12, páginas 1981 y siguientes, 1956). La determinación de la superficie específica de este sol patrón se realiza con el procedimiento BET (S. Brunauer, P.H. Emmet y E. Teller, J. Amer. Soc. 60, 309 a 319, 1938).

Igualmente son preferidos los soles de sílice de acuerdo con la invención que poseen un valor de S de 2 a 80, preferiblemente de 2,5 a 70, de forma particular de 20 a 70.

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

Los soles de sílice usados de acuerdo con la invención se encuentran preferiblemente como dispersión acuosa, preferiblemente con un contenido de 5 a 20% en peso en sol de sílice, referido a la dispersión, preferiblemente de 7,5 a 15% en peso, de forma particular de 10 a 15% en peso. Estas dispersiones, que son igualmente objeto de la presente invención, pueden contener además sales de elementos alcalinos o alcalinotérreos o compuestos de aluminio o boro. Además pueden estar contenidos dispersantes aniónicos o no iónicos.

Sin embargo las dispersiones contienen preferiblemente un contenido en Al inferior al 0,1% en peso. Si el contenido en sal tuviera que ser demasiado alto, se puede reducir este por ejemplo mediante procedimientos de técnicas de membrana. Igualmente se pueden ajustar los contenidos en gel de sílice en la dispersión mediante membranas, por ejemplo, mediante concentración de dispersiones de baja concentración.

Se prefiere usar el sol de sílice de acuerdo con la invención en combinación con polímeros catiónicos, de forma particular aquellos del grupo de polietileniminas, poliaminas, poliamidamidas, poliacrilamidas, polivinilamina, almidón o harina guar u otros polisacáridos que pueden estar modificados adicionalmente dado el caso y se pueden usar individualmente o en mezcla discrecional entre ellos.

Como polietileniminas preferidas son de citar compuestos lineales o ramificados con un peso molecular mayor de 0,5 mio g/mol, de forma particular de 500000 a 2 mio g/mol, preferiblemente de 700000 a 1,5 mio g/mol.

Como poliamidaminas preferidas son de citar compuestos lineales o ramificados con un peso molecular mayor de 0,5 mio g/mol, de forma particular de 500000 a 2 mio g/mol, preferiblemente de 700000 a 1,5 mio g/mol.

Poliacrilamidas preferidas pueden ser tanto lineales como también ramificadas. Su peso molecular puede encontrarse de 2 mio a 30 mio Dalton, preferiblemente de 2,5 mio a 15 mio Dalton.

Como almidón preferido son de citar derivados de almidón catiónicos basados en patata, tapioca, maíz, trigo o arroz. Estos tienen preferiblemente un grado de sustitución de 0,005 a 0,15, con especial preferencia un grado de sustitución de 0,02 a 0,08. Dado el caso los almidones pueden estar también parcialmente degradados.

La invención se refiere adicionalmente a soles de sílice que contienen grupos ácido sulfónico y/o grupos mercapto con un tamaño de partícula medio, medido según TEM, de 2 a 45 nm, preferiblemente de 2 a 20 nm. Por lo demás son válidos los intervalos preferidos dados anteriormente.

La invención se refiere adicionalmente a soles de sílice que contienen grupos ácido sulfónico y/o grupos mercapto con un contenido en azufre, referido al SiO_2 del sol de sílice de 0,1 a 30% en moles, preferiblemente de 0,1 a 8% en moles, de forma particular de 1 a 5% en moles.

ES 2 308 192 T3

Por lo demás son válidos los intervalos preferidos dados anteriormente. Los soles de sílice de acuerdo con la invención con un contenido de azufre así son particularmente preferidos si estos poseen un resto de fórmula $-(CH_2)_3-SO_3M$, en la que M tiene el significado anterior y de forma particular representa H o Na.

Se prefieren también aquellas formas de realización de soles de sílice de acuerdo con la invención, que poseen grupos mercapto, de forma particular aquellos de fórmula (II), que poseen los grupos mercapto unidos a un átomo de Si y que poseen un contenido en grupos ácido sulfónico inferior a 1% en moles, referido al SiO_2 del sol de sílice.

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de soles de sílice de acuerdo con la invención, que se caracteriza porque un sol de sílice libre de grupos SH- y SO_3M , en la que M tiene el significado anterior, para la incorporación opcional de los grupos SH-

a) se hace reaccionar con compuestos mercapto y

para la incorporación opcional de grupos ácido sulfónico

b) se hace reaccionar con un compuesto que contiene grupos SO_3M o

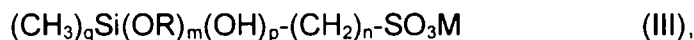
b1) se hace reaccionar con un compuesto que contiene un grupo funcional y se transforma el mismo grupo funcional en un grupo SO_3M , particularmente se oxida el compuesto mercapto obtenido según a), o

b2) se hace reaccionar con un compuesto que contiene un grupo funcional y el sol de sílice así derivatizado se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto que contiene grupos SO_3M ,

en donde la reacción se llevó a cabo en un medio acuoso con un contenido en agua de al menos 75% en peso en al menos una de las etapas a), b), b1) ó b2), referido a la mezcla de reacción respectiva.

Son especialmente preferidas las variantes a), b) y b1).

Como compuesto que contiene grupos SO_3M es de citar preferiblemente el compuesto de fórmula III



en la que

m y p significan respectivamente un número de 0 a 3,

q = 0 ó 1 y

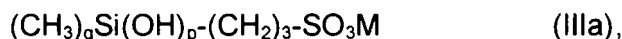
y la suma de q y m y p = 3,

n = 1 a 15, preferiblemente 1 a 6, de forma particular 3,

M tiene el significado anterior y

R representa alquilo C_1-C_3 , de forma particular metilo o etilo.

Son especialmente preferidos compuestos de fórmula (III), que corresponden a la fórmula (IIIa)



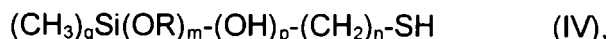
en la que

M, p y q tienen el significado citado anteriormente, de forma particular p representa 3 y q representa 0.

Como un compuesto que contiene al menos un grupo funcional se usa preferiblemente un compuesto mercapto (SH), que se oxida tras la reacción dando un compuesto SO_3M .

ES 2 308 192 T3

Como compuestos mercapto preferidos son de citar aquellos de fórmula (IV)



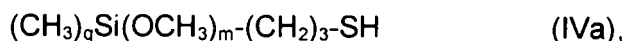
en la que

m, p y q tienen los significados dados anteriormente,

n significa 1 a 15, de forma particular 1 a 6, preferiblemente 3 y

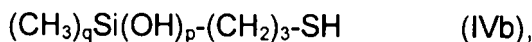
R tiene el significado citado anteriormente, preferiblemente representa metilo o etilo.

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



en la que la suma de q y m = 3,

así como un compuesto de fórmula (IVb)



en la que la suma de q y p = 3, y

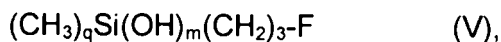
en la que m, p y q tienen respectivamente el significado citado anteriormente.

La reacción de sol de sílice con compuestos que portan grupos funcionales, de forma particular con compuestos mercapto, preferiblemente aquellos de fórmulas IV y IVa, se caracteriza preferiblemente porque se dejan reaccionar los dos compuestos a una temperatura de 0°C a 150°C, preferiblemente de 0°C a 100°C. A este respecto se pueden separar productos de condensación posibles como agua y alcoholes preferiblemente de forma continua de la mezcla de reacción, por ejemplo, por destilación. Dado el caso se puede procesar también en un disolvente.

De forma particular los grupos mercapto del sol de sílice así obtenido se pueden oxidar a continuación de forma conocida con un agente oxidante, preferiblemente H₂O₂, dando grupos ácido sulfónico.

La oxidación se puede llevar a cabo de forma alternativa también con peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, nitrato de hierro, hidroperóxido de tert-butilo, ozono (ácido de Caro), yodato de potasio, peryodato de potasio, ácido peryódico.

Adicionalmente son de citar compuestos que portan grupos funcionales, que sirven como anclajes y se hacen reaccionar con compuestos que portan por su parte uno o varios grupos SO₃H. Tales compuestos tienen, por ejemplo, la fórmula general (V)

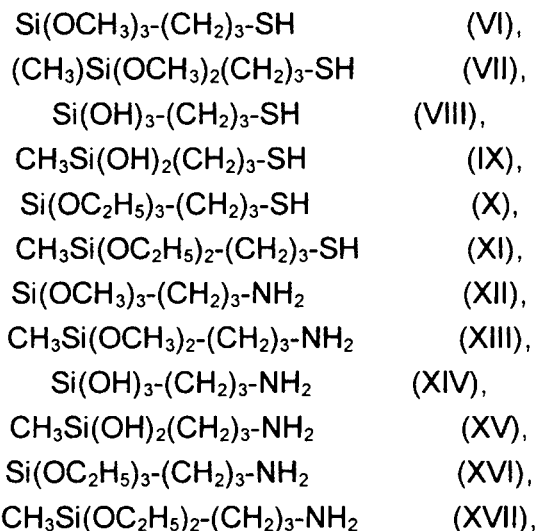


en donde

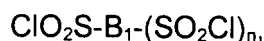
F es un grupo funcional que se puede hacer reaccionar adicionalmente como, por ejemplo, un grupo SH, un grupo amino primario o secundario, y q y m tienen el significado citado anteriormente.

ES 2 308 192 T3

Son compuestos preferidos que portan grupos funcionales:



que se pueden hacer reaccionar por su parte con compuestos bifuncionales de fórmula general

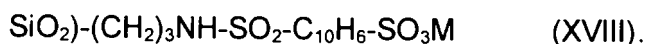


en la que

$$n = 1 \text{ ó } 2$$

y B₁ significa un miembro puente aromático con 6 a 10 átomos de carbono.

A este respecto son especialmente preferidos cloruros de ácido bencenodisulfónico, cloruros de ácido toluenodisulfónico o cloruros de ácido naftalendisulfónico o cloruros de ácido naftalendisulfónico, que pueden estar sustituidos además por su parte dando lugar, por ejemplo, a un sistema de micropartículas de fórmula general



Igualmente se prefiere hacer reaccionar componentes de fórmulas generales VI a XVII con reactivos bi- o trifuncionales, que no portan por su parte grupo ácido adicional, pero que son capaces de formar puentes. Tales compuestos son, por ejemplo, cloruro de cianuro o diisocianatos, de forma particular hexametildisocianato, p-fenildisocianato o toluildisocianato. Estos se pueden hacer reaccionar por su parte adicionalmente con compuestos que están sustituidos con grupos ácido sulfónico. Tales compuestos pueden ser:

Taurina o ácidos sulfónicos aromáticos sustituidos con grupos amino conocidos de la química de los colorantes, por ejemplo, ácido H (ácido 1-amino-8-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico), ácido I (ácido 2-amino-5-hidroxi-naftalén-7-sulfónico) o ácido γ (ácido 2-amino-8-hidroxi-6-sulfónico).

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

Igualmente la invención se refiere a productos que se obtienen con reacción de sol de sílice y un compuesto de fórmula III o IV y dado el caso oxidación subsiguiente.

Ya se conocen soles de sílice que contienen grupo sulfónico en otra forma (por ejemplo, otros tamaños de partícula u otros contenidos en azufre) para fines de catalizador de los documentos EP-A-1142640, EP-A-63471, DE-A-2426306 así como R-D. Badley, T. Ford. J. Org. Chem. 1989, 54, 5437 a 5443.

La invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de papel, que se caracteriza porque se añade a una suspensión de celulosa acuosa el sol de sílice de acuerdo con la invención y un polímero catiónico en secuencia discrecional, a continuación se realiza la formación de hoja, drenaje y secado de la hoja. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento US-A-5643414.

ES 2 308 192 T3

Los soles de sílice de acuerdo con la invención se caracterizan por una estabilidad al almacenamiento claramente mejorada. Al mismo tiempo estos muestran una efectividad claramente mejorada en velocidad de drenaje y retención, de forma particular en combinación con polímeros catiónicos de menor densidad de carga.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se diluye una solución acuosa concentrada de vidrio soluble de composición bruta ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3, 3\text{SiO}_2$) con agua hasta un contenido en SiO_2 de 6%. La solución acuosa se ajusta a pH 2,3 a 2,5 con un intercambiador de iones ácido. La solución así obtenida se designa en lo sucesivo como “sol fresco”.

Ejemplo 2

La solución de sol fresco preparada en el ejemplo 1 se gotea a una solución de vidrio soluble diluida en 0,5 horas y se maleabiliza en medio alcalino durante aproximadamente media hora a una temperatura de 72°C y a continuación una media hora a una temperatura de 76°C. El valor del pH debe encontrarse a este respecto entre 8 y 10. A continuación se evapora a vacío flojo hasta un contenido en sólido de 10%.

Ejemplo 3

Se procede como en el ejemplo 2, sin embargo se dosifican con la dosificación de la solución de sol fresco en el medio alcalino simultáneamente 1% en moles de una solución al 10% de $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ con $\text{R} = \text{CH}_3$ en etanol. A este respecto se separa por destilación de forma continua una mezcla de metanol y etanol. Tras la maleabilización de la solución de forma análoga al ejemplo 2 se oxida el grupo mercapto de forma conocida mediante adición de solución de H_2O_2 al 35% dando SO_3H . A continuación se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 4

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

Ejemplo 5

Se procede como en el ejemplo 2, sin embargo se dosifican con la dosificación de la solución de sol fresco en el medio alcalino simultáneamente 2,5% en moles de una solución al 10% de $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ con $\text{R} = \text{CH}_3$ en etanol. A este respecto se separa por destilación de forma continua una mezcla de metanol y etanol. Tras la maleabilización de la solución de forma análoga al ejemplo 2 se oxida el grupo mercapto de forma conocida mediante adición de solución de H_2O_2 al 35% dando SO_3H . A continuación se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 6

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

Ejemplo 7

Se procede como en el ejemplo 2, sin embargo se dosifican con la dosificación de la solución de sol fresco en el medio alcalino simultáneamente 5% en moles de una solución al 10% de $\text{Si}(\text{OR})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ con $\text{R} = \text{CH}_3$ en etanol. A este respecto se separa por destilación de forma continua una mezcla de metanol y etanol. Tras la maleabilización de la solución de forma análoga al ejemplo 2 se oxida el grupo mercapto de forma conocida mediante adición de solución de H_2O_2 al 35% dando SO_3H . A continuación se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 8

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

Ejemplo 9

Se gotean 10 g de una solución etanólica que contiene 50% en peso de un silano de fórmula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ con agitación vigorosa a temperatura ambiente en 100 ml de agua. A este respecto se mantiene el valor del pH mediante titulación con NaOH por encima de pH 10. Tras agitar durante una hora a temperatura ambiente se separa el etanol por destilación.

Se obtiene 80 g de una solución acuosa de $\text{Si}(\text{OH})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$, que dado el caso ya puede estar agregado por puentes de hidrógeno.

ES 2 308 192 T3

Ejemplo 10

Se oxidan 100 g de una solución según el ejemplo 9 mediante goteo de peróxido de hidrógeno. Se obtiene una solución de un silano de fórmula bruta $\text{Si}(\text{OH})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Na}$, que dado el caso ya puede estar agregado por puentes de hidrógeno.

Ejemplo 11

Se procede como en el ejemplo 3, sin embargo se dosifica en lugar del silano que contiene grupos alcoxi, 1% en moles del silano hidrolizado del ejemplo 9. A continuación se oxida el grupo mercapto de forma conocida mediante adición de solución de H_2O_2 al 35% dando SO_3H . Se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 12

Se procede como en el ejemplo 3, sin embargo se dosifica en lugar del silano que contiene grupos alcoxi, 2,5% en moles del silano hidrolizado del ejemplo 9. A continuación se oxida el grupo mercapto de forma conocida mediante adición de solución de H_2O_2 al 35% dando SO_3H . Se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 13

Se procede como en el ejemplo 3, sin embargo se dosifica en lugar del silano que contiene grupos alcoxi, 5% en moles del silano hidrolizado del ejemplo 9. A continuación se oxida el grupo mercapto de forma conocida mediante adición de solución de H_2O_2 al 3% dando SO_3H . Se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 14

Se procede como en el ejemplo 3, sin embargo se dosifica en lugar del silano que contiene grupos alcoxi, 1% en moles del silano hidrolizado del ejemplo 10. No tiene lugar la oxidación subsiguiente del ejemplo 3. Se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 15

Se procede como en el ejemplo 3, sin embargo se dosifica en lugar del silano que contiene grupos alcoxi, 2,5% en moles del silano hidrolizado del ejemplo 10. No tiene lugar la oxidación subsiguiente del ejemplo 3. Se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 16

Se procede como en el ejemplo 3, sin embargo se dosifica en lugar del silano que contiene grupos alcoxi, 5% en moles del silano hidrolizado del ejemplo 10. No tiene lugar la oxidación subsiguiente del ejemplo 3. Se evapora hasta un contenido en sólidos del 10%.

Ejemplo 17

Se dispone 872,8 g de agua noble y se añaden 105,4 g de NaOH al 50%. Se aumenta la temperatura hasta 40°C. A esta temperatura se gotean en 15 minutos 11,1 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97%.

Se agita durante 45 minutos a 40°C y se separan a continuación por destilación en 45 minutos 5,3 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden a continuación en 45 minutos 16 g de peróxido de hidrógeno al 35%. Se agita una vez más durante 1 hora a 40°C.

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

Ejemplo 18

Se dispone 479,7 g de agua noble y se añaden 135,3 g de NaOH al 50%. Se aumenta la temperatura hasta 40°C. A esta temperatura se gotean en 60 minutos 133,2 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97%.

Se agita durante 60 minutos a 40°C y se separan a continuación por destilación en 90 minutos 63,2 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden a continuación en 60 minutos 191,8 g de peróxido de hidrógeno al 35%. La reacción discurre con fuerte exotermia, aumentando la temperatura a este respecto hasta 60°C. Se agita una vez más durante 1 hora a 60°C. A continuación se añaden 1123,2 g de NaOH al 50%.

Rendimiento: 2000 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropanosulfónico.

ES 2 308 192 T3

Ejemplo 19

Se disponen 91,1 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropanosulfónico del ejemplo 17 a temperatura ambiente. A esta solución se dosifican con la mejor entremezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6% del ejemplo 1. El sol de sílice generado se evapora a una temperatura inferior a 60°C a vacío hasta un contenido en sólidos del 15%.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación de 0,5% de silano referido al SiO₂.

10 Ejemplo 20

Se disponen 15,2 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropanosulfónico del ejemplo 18 a temperatura ambiente. A esta solución se dosifican con la mejor entremezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6% del ejemplo 1. El sol de sílice generado se evapora a una temperatura inferior a 60°C a vacío hasta un contenido en sólidos del 15%.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación de 0,5% de silano referido al SiO₂.

Ejemplo 21

Se dispone 901,3 g de agua noble y se añaden 55,0 g de NaOH al 99%. Se aumenta la temperatura hasta 40°C. A esta temperatura se gotean en 15 minutos 22,2 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97%.

Se agita durante aproximadamente 60 minutos a 40°C hasta que se genera una solución clara y se separan a continuación por destilación en 45 minutos 10,5 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden a continuación en 45 minutos 32 g de peróxido de hidrógeno al 35%. Se agita una vez más durante 1 hora a 40°C.

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

30 Ejemplo 22

Se disponen 91,1 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropanosulfónico del ejemplo 21 a temperatura ambiente. A esta solución se dosifican con la mejor entremezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6% del ejemplo 1. El sol de sílice generado se evapora a una temperatura inferior a 60°C a vacío hasta un contenido en sólidos del 15%.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación de 1% de silano referido al SiO₂.

Ejemplo 23

Se dispone 811,4 g de agua noble y se añaden 62,0 g de NaOH al 99%. Se aumenta la temperatura hasta 40°C. A esta temperatura se gotean en 15 minutos 55,5 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97%.

Se agita durante aproximadamente 60 minutos a 40°C hasta que se genera una solución clara y se separan a continuación por destilación en 45 minutos 26,3 g de metanol. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden a continuación en 45 minutos 79,9 g de peróxido de hidrógeno al 35%. Se agita una vez más durante 1 hora a 40°C.

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

50 Ejemplo 24

Se disponen 89,2 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropanosulfónico del ejemplo 23 a temperatura ambiente. A esta solución se dosifican con la mejor entremezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6% del ejemplo 1. El sol de sílice generado se evapora a una temperatura inferior a 60°C a vacío hasta un contenido en sólidos del 15%.

Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación de 2,5% de silano referido al SiO₂.

Ejemplo 25

Se dispone 424,9 g de agua noble y se añaden 68,5 g de NaOH al 99%. Se aumenta la temperatura hasta 40°C. A esta temperatura se gotean en 60 minutos 222 g de 3-mercaptopropil-1-trimetoxisilano al 97%.

Se agita durante 60 minutos a 40°C hasta que se genera una solución clara y se separa a continuación por destilación en 90 minutos el metanol que se genera. Para la oxidación del grupo mercapto se añaden a continuación en 60 minutos 319,6 g de peróxido de hidrógeno al 35%. La reacción discurre con fuerte exotermia, aumentando la temperatura a este respecto hasta 60°C. Se agita una vez más durante 1 hora a 60°C. A continuación se añaden 85,6 g de NaOH al 99%. Así un en un principio caído precipitado se disuelve de nuevo.

ES 2 308 192 T3

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

Ejemplo 26

5 Se disponen 49,5 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropanosulfónico del ejemplo 25 a temperatura ambiente. A esta solución se dosifican con la mejor entremezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6% del ejemplo 1. El sol de sílice generado se evapora a una temperatura inferior a 60°C a vacío hasta un contenido en sólidos del 15%.

10 Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación de 5% de silano referido al SiO_2 .

Ejemplo 27

15 Se disponen 99 g de una solución alcalina de ácido trihidroxisililpropanosulfónico del ejemplo 26 a temperatura ambiente. A esta solución se dosifican con la mejor entremezcla posible 1000 g de una solución de sol fresco al 6% del ejemplo 1. El sol de sílice generado se evapora a una temperatura inferior a 60°C a vacío hasta un contenido en sólidos del 15%.

20 Se obtiene una solución de sol de sílice con un grado de modificación de 10% de silano referido al SiO_2 .

Ejemplo 28

25 Se usó un equipo que se compone de tres reactores de rebosadero de vidrio dispuestos sucesivamente y unidos unos con otros. El contenido de los reactores de rebose, medido a temperatura de ebullición, es para el recipiente de reacción 1: 783 ml para recipiente de reacción 2: 617 ml, para el recipiente de reacción 3: 644 ml.

30 El contenido de cada recipiente de reacción se entremezcla con un agitador de hélice. El calentamiento del contenido de los reactores se realiza de forma indirecta con vapor. Para este fin se incorporan en el interior de los recipientes de reacción serpentines de calefacción recorridas por vapor. Los vapores se conducen por un enfriador de agua, se condensan y a continuación se mide el volumen del condensado.

35 En el primero de los tres reactores de rebose se añadió con un dispositivo de adición una solución acuosa preparada según el documento US-A-2244325 de sol fresco ácido. El dispositivo de adición se eligió de modo que la adición también pudo realizarse en reactores individuales seleccionados. Igualmente fue posible la adición de la solución de silano y dado el caso de una solución de una base adicional por un dispositivo de dosificación.

Para aumentar la estabilidad al almacenamiento, es decir, la duración de capacidad de almacenamiento del sol fresco, se enfrió la solución citada a temperaturas de 4 a 10°C.

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

45 En los tres recipientes de reacción se estableció un estado estacionario con un tiempo de residencia medio de 14 minutos en el primer recipiente de reacción, 16 minutos en el segundo recipiente de reacción y de 20 minutos en el tercer recipiente de reacción. Para ello se añadieron 3200 ml de sol fresco, que se preparó de forma análoga al ejemplo 1, con 5,6% en peso de SiO_2 por hora en el primer recipiente de reacción y 260 ml de una solución etanólica al 2,25% en peso de trimetoxisililpropilmercaptano igualmente por hora en el primer recipiente de reacción y se evaporaron 1160 ml de agua/metanol.

50 Durante el estado estacionario se establecieron en el primer recipiente de reacción 91°C, en el segundo recipiente de reacción 100°C y en el tercer recipiente de reacción igualmente 100°C. La concentración de SiO_2 cambió de 5,6% en peso en el primer recipiente de reacción a 9,5% en peso en el tercer recipiente de reacción durante el estado estacionario.

55 Tras el enfriamiento del producto se añade un exceso de 20% de una solución al 3% de H_2O_2 .

Se obtuvo un sol de sílice de partícula fina, parcialmente estructurado, que presentaba una densidad de 1,065 g/ml, un valor de pH de 9,7, una superficie BET de 480 m^2/g y un contenido en SO_3H de 1% en moles.

Ejemplo 29

60 En el equipo descrito en el ejemplo 28 se estableció un estado estacionario con un tiempo de residencia medio de 14 minutos en el primer recipiente de reacción, 16 minutos en el segundo recipiente de reacción y 20 minutos en el tercer recipiente de reacción con la adición de 1600 ml de sol fresco con 5,6% en peso de SiO_2 por hora en el primer recipiente de reacción y 128 ml de una solución etanólica de trimetoxisililpropilmercaptano al 2,25% en peso por hora igualmente en el primer recipiente de reacción y con evaporación de 390 ml de agua/etanol en el tercer recipiente de reacción.

ES 2 308 192 T3

Durante el estado estacionario se establecieron en el primer recipiente de reacción 87°C, en el segundo recipiente de reacción 100°C y en el tercer recipiente de reacción igualmente 100°C. La concentración de SiO₂ cambió de 5,6% en peso en el primer recipiente de reacción a 6,1% en peso en el segundo recipiente de reacción.

- 5 Después de 3 horas de tiempo transcurrido en estado estacionario se obtuvo al finalizar un sol de sílice con 6,1% de SiO₂, con un valor del pH de 8,71 y una superficie BET de 698 m²/g.

Tras el enfriamiento del producto se añade un exceso de 20% de una solución al 3% de H₂O₂.

10

Ejemplo 30

- 15 La efectividad de los compuestos de los ejemplos 2, 3, 5, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 19, 20, 22, 24, 26 y 27 se determinó de forma conocida mediante una determinación de las velocidades de drenaje en un equipo DFS 03 de Mutek, tamiz 60/0,17.

Como patrón sirvió el sol de sílice no modificado del ejemplo 2. Su efectividad se estableció en 100%.

20 Realización del ensayo de drenaje

- Para conseguir una diferenciación así como comparabilidad óptimas entre las series de ensayos individuales, se mantiene un perfil de dosificación y de agitación automatizado. Para el ensayo se usa un equipo de la compañía Mutek (DFS 03) (Dynamic Filtration System). Con este equipo es posible, entre otros, prever perfiles del agitador en función del tiempo y someter a esfuerzo de cizalla la sustancia presentada con hasta 1500 revoluciones/minuto.

- 30 Como sistema modelo para los ensayos se usó una mezcla de fibra larga y fibra corta con una adición de ingrediente de relleno de 20% (58,35% de fibra corta blanqueada y 25% de fibra larga-celulosa blanqueada, 16,65% de carbonato de calcio precipitado GCC). La densidad de sustancia preferida es de 0,5%. Como sistema de referencia se combinó una poliacrilamida con una cationicidad de 20% y una viscosidad de Brookfield de 3,91, medido en NaCl al 0,1% 1 molar a 60 revoluciones/minuto, con las micropartículas. Para la medida del drenaje (y la retención) con el DFS - 03 se usa la poliacrilamida en una concentración de 0,075% en peso y la micropartícula en una concentración de 0,08% en peso respectivamente referido a la sustancia.

- 35 Para la medida del drenaje con el DFS - 03 se dispone la sustancia con agitación (500 rpm) y se dosifica después de 10 segundos una solución de poliacrilamida, que se preparó como se describe más adelante. Después de 20 segundos se somete a esfuerzo de cizalla durante otros 20 segundos a 1200 rpm y a continuación se añade la micropartícula. Después de una fase de mezcla (200 rpm, 10 segundos) y una fase de esfuerzo de cizalla adicional (500 rpm, 10 segundos) se abre la válvula bajo el tamiz (abertura de malla: 0,25 mm) y se mide el tiempo de drenaje. El tiempo de drenaje del blanco fue de aproximadamente 60 segundos.

Pesadas

- 45 En 99,6 g de agua (agua corriente) se esparcen 0,4 g de la poliacrilamida con agitación, se agita durante 15 minutos (agitador magnético 300 revoluciones/minuto), luego se deja durante ½ hora hasta el hinchamiento (desconexión del agitador).

- 50 A continuación se rellena hasta 400 g (solución al 0,1%) y se agita a 500 rpm durante aproximadamente 2,5 horas hasta que se disuelve completamente todo.

55

60

65

ES 2 308 192 T3

Resultaron los siguientes aumentos de efectividad:

TABLA

Sol de sílice del ejemplo	Contenido en azufre en % en moles referido al SiO ₂ del sol de sílice	Aumento de la velocidad de drenaje en %	Tamaño de partículas [nm]	Valor S**	Superficie* [m ² /g]
2	0	100	3-35	64	545
3	1	103	5-40	67	574
5	2,5	115	3-40	60	515
7	5	140	5-40	48	469
11	1	103	5-40	62	520
12	2,5	110	3-40	59	580
13	5	152	5-40	50	414
14	1	104	3-40	65	530
15	2,5	114	3-40	63	545
16	5	158	5-40	47	570
19	0,5	120	2-7	24,2	835
20	0,5	125	2-7	25,0	854
22	1	124	2-7	32	854
24	2,5	120	2-7	35,3	622
26	5	130	2-7	32,5	874
27	10	140	2-7	41	867

* Para esto se adiciona una cantidad definida del sol de sílice (5 g de sólido referido al SiO₂) con 350 ml de solución de NaCl (0,286 kg/l) y 2 ml de HCl 1 M y se rellena con agua desionizada hasta 500 ml. El sol de sílice diluido tiene un valor del pH de aproximadamente 2 y una concentración de NaCl de 4,9 M/l. Se titulan 150 ml del sol de sílice diluido a temperatura definida con una solución de NaOH 0,1 M. Se determina el consumo V (ml) entre pH = 4 y un pH final (EP) de aproximadamente 9. La superficie específica O_{sp} en m²/g se determina según la fórmula: $O_{sp} = 23 \cdot V - 25$. El pH final de la titulación EP se determina con un sol patrón en el que se conocen la superficie específica y con ello el consumo de NaOH V_t teórico.

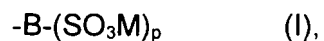
En la preparación de las muestras para la medida de BET se diluye el sol patrón con agua desionizada hasta aproximadamente 5% y se ajusta a un pH < 5 con un intercambiador de iones. Luego se separa por filtración el intercambiador de iones y se ajusta el filtrado con sosa cáustica exactamente a pH = 5. La muestra se congela y se descongela en tres ciclos de congelación a < -10° C completamente para secarse a continuación a 110° C.

** La viscosidad relativa se determina con el viscosímetro de Ostwald y se calcula la fracción de volumen relativa de la fase dispersa resultante de esta. Según Iler y col. se obtiene de esto con conocimiento de la concentración de sólido el valor S. El valor S da la proporción de sílice en la fase dispersa en porcentaje en peso. Preparación de las muestras: poco antes de la medida de la viscosidad se ajustan las muestras alcalinas a pH 2. Para ello se añaden las muestras a un intercambiador de iones fresco para intercambiar simultáneamente iones de sodio por protones. A continuación se filtra y se ajusta a pH 2 con HCl 1 N. La concentración de sílice se determina por gravimetría.

REIVINDICACIONES

1. Uso de soles de sílice que contienen grupos ácido sulfónico y/o grupos mercapto como micropartículas en la fabricación de papel, de forma particular en la retención de papel.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como soles de sílice se usan aquellos que presentan un grupo de fórmula I y/o II unido a un átomo de silicio,



en las que

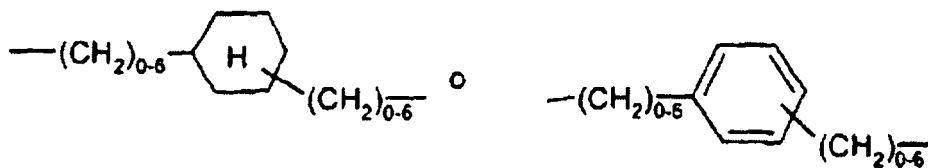
B significa un miembro puente de valencia (p+1),

p es un número de 1 a 3 y

M representa hidrógeno, metal alcalino, de forma particular Na, Li, K, metal alcalinotérreo, de forma particular Mg, Ca o amonio.

3. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado** porque

B es bivalente, p representa 1, B representa de forma particular un grupo alquileo lineal o ramificado interrumpido, según el caso, con uno o varios átomos de oxígeno, con 1 a 15 átomos de C, un grupo cicloalquileo con 5 a 8 átomos de C o una unidad de fórmulas



4. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado** porque B representa $\text{-(CH}_2\text{)}_n$ con $n = 1$ a 6, de forma particular 3.

5. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el sol de sílice posee un resto de fórmula Ia,



en donde

M representa hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio.

6. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los soles de sílice poseen un tamaño de partícula medio determinado por el procedimiento TEM inferior a 400 nm.

7. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usa el sol de sílice en combinación con polímeros catiónicos como sistema de micropartículas en la fabricación del papel.

8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado** porque se usa como polímero catiónico, polietileniminas, poliamidaminas, poliacrilamidas, polivinilaminas, almidón o harina guar.

9. Procedimiento para la fabricación de papel, en donde se añade a una suspensión de celulosa acuosa un sol de sílice y un polímero catiónico en secuencia discrecional, y a continuación se realiza la formación de hojas, drenaje y secado de las hojas, **caracterizado** porque se añade un sol de sílice que contiene grupos ácido sulfónico y/o grupos mercapto.