

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 832**

51 Int. Cl.:

C01B 33/148 (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: **09.02.2014** **PCT/US2014/015456**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014** **WO14137539**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2014** **E 14761019 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023** **EP 2964576**

54 Título: **Proceso para producir sílice coloidal de alto contenido en sólidos**

30 Prioridad:

08.03.2013 US 201313791627

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

27.11.2023

73 Titular/es:

ECOLAB USA INC. (100.0%)
1 Ecolab Place
St. Paul, MN 55102, US

72 Inventor/es:

WONG SHING, JANE B.;
CHEN, ZHI;
MACDONALD, DENNIS;
DOLES, RONALD S.;
BAI, WEN y
MILLER, RAYMOND, D., JR.

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 954 832 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir sílice coloidal de alto contenido en sólidos

5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a métodos útiles para producir sílice coloidal estable de alto contenido en sólidos y a los usos de la misma. Como se describe en las patentes US-6.486.216, US-6.361.653, US-5.840.158, US-6.361.652, US-6.372.805, y en la solicitud de patente publicada US-2011/0250341 A1, las sílices coloidales son sistemas acuosos con micropartículas de sílice suspendidas dentro de ellos. Se ha descubierto que las sílices coloidales son útiles en numerosos campos de aplicación, dependiendo del tamaño de las partículas, como por ejemplo, la fabricación de obleas de silicio y papeles carbonosos, como agentes antidegradantes, lubricantes, aglutinantes de alta temperatura, abrasivos, absorbentes de humedad y resistencias a la abrasión. En particular, como se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses US-4.753.710, US-4.913.775, US-4.388.150, US-4.385.961, US-5.182.062 y US-5.098.520, se ha descubierto que las sílices coloidales tienen una cantidad especialmente útil de aplicaciones en la industria de la fabricación del papel, especialmente para mejorar la retención y el drenaje de las pulpas del papel. El documento US-3 969 266 se refiere a los soles de sílice acuosos que tienen un pH de 8 a 11 que contiene del 1 al 40 % en peso de sílice coloidal y a las sales solubles que pueden purificarse y concentrarse filtrando la sal soluble del sol utilizando un filtro de membrana microporosa mientras se mantiene la concentración de sal dentro de un intervalo determinado por la concentración de sílice en el sol. En una realización, las partículas de sílice coloidal se cultivan hasta un tamaño más grande comenzando con un sol de núcleos y agregando una solución de silicato de sodio y ácido.

La naturaleza de las sílices coloidales, desafortunadamente, las subordina a una serie de restricciones limitantes. Cuando la dosificación de dos factores de la sílice coloidal es de gran importancia, el tamaño medio de las partículas (generalmente medido en el área de la superficie) y el porcentaje del sistema acuoso que las partículas comprenden (% de sólidos). Para una aplicación dada, existe un tamaño de partículas ideal al que la sílice coloidal será más eficaz. A menudo, un usuario preferiría aplicar un % de sólidos tan alto como fuera posible a ese tamaño de partícula. Sin embargo, aplicar ese tamaño ideal de partículas suele no ser práctico porque la sílice coloidal no es estable a ese tamaño con un alto % de sólidos durante un período de tiempo suficiente.

La estabilidad de las sílices coloidales es muy importante. Si los coloides no son estables, solo pueden utilizarse durante una ventana temporal muy estrecha. Esta restricción genera numerosos costes e inconvenientes a los usuarios en lo relativo a, entre otros, los costes de almacenamiento, los costes de preparación, los requisitos del instrumental y la necesidad de reemplazar constantemente los coloides que ya no son estables. La estabilidad de la sílice coloidal es inversamente proporcional tanto al % de sólidos como al tamaño de las partículas. Como resultado, un coloide de sílice de un tamaño de partículas dado solamente será estable durante un período de tiempo significativo (por ejemplo, >3-6 meses) hasta un % particular de sólidos que normalmente es menor que la cantidad ideal. Cuando el % de sólidos del coloide excede ese nivel, los grupos silanoles de varias micropartículas interactúan entre sí y forman complejos entrelazados que hacen que el sistema acuoso se convierta en un lodo altamente viscoso que ya no será eficaz para el uso previsto. Además, otros factores pueden perjudicar la estabilidad de las micropartículas. Como resultado, los usuarios suelen verse obligados a elegir entre sílices coloidales más estables que tengan un % de sólidos inferior al que desean, o deban utilizar sílices coloidales que tengan un % de sólidos deseado, pero que sean menos estables que lo deseable.

Por tanto, existe una clara necesidad y utilidad de un método mejorado para producir sílice coloidal estable con alto contenido en sólidos.

Breve resumen de la invención

La invención se dirige a un método para mejorar el rendimiento de la sílice coloidal, como se establece en las reivindicaciones.

El coloide puede aplicarse a un sistema de fabricación del papel y puede ser al menos tan eficaz en su aplicación como un coloide similar que no se ha sometido a la separación. Las partículas separadas pueden ser partículas que se introdujeron en el coloide durante un proceso de formación basado en tacos o en resinas. Las partículas coloidales tienen un área de la superficie de, aproximadamente, 700 m²/g a, aproximadamente, 1100 m²/g, y tiene un porcentaje en peso de nivel de sólidos de SiO₂ de al menos 15. La separación se logra utilizando un proceso de filtrado por dilución en el que el filtrado es, al menos en parte, ultrafiltrado. La dilución puede producirse en un momento diferente del filtrado y/o puede solaparse, al menos en parte. La velocidad de la dilución puede ser tal que el fluido atraviese un filtro en el proceso de filtrado a una velocidad neta no más rápida que la velocidad a la que las partículas cargadas se disocian de las gotas coloidales. El método comprende diluir repetidamente y luego filtrar el coloide, caracterizándose la dilución por disminuir el % de sólidos entre un 30 y un 80 % del % de los sólidos presentes al iniciarse el proceso, el filtrado, a excepción de una etapa final de filtrado, comprende devolver el % de los sólidos al 10-60 % del % de sólidos presentes al iniciarse el proceso. Puede que la dilución no comience hasta que disminuya la velocidad del fluido que atraviesa el filtro. El coloide puede aplicarse a un proceso de fabricación del papel como parte de un programa de retención y drenaje y/o puede utilizarse junto con floculantes poliméricos y/o almidón catiónico con o sin

la adición de un coagulante, y no hay pérdida de la eficacia ni efectos secundarios no deseados en comparación con un coloide similar que no se haya sometido a la separación. El grado en que se han retirado las impurezas del coloide se mide correlacionándolo con una medición del cambio producido en la conductividad del coloide. La eliminación de impurezas continúa hasta que el sistema coloidal tiene una conductividad de entre 4000 $\mu\text{S/cm}$ y 7000 $\mu\text{S/cm}$.

En la presente descripción se describen las características y las ventajas adicionales, y serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Descripción detallada de la invención

Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo se deben interpretar los términos utilizados en esta solicitud y, en particular, cómo se deben interpretar las reivindicaciones. La organización de las definiciones es solo por conveniencia y no se pretende limitar ninguna de las definiciones a ninguna categoría en particular.

“*Coloide*” o “*sistema coloidal*” hacen referencia a una sustancia que contiene partículas ultrapequeñas sustancial y uniformemente dispersas por otra sustancia; el coloide consiste en dos fases separadas: una fase dispersa (o fase interna) y una fase continua (o medio de dispersión) dentro de la cual se dispersan las partículas de la fase dispersa; las partículas de la fase dispersa pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas; las partículas de fase dispersa tienen un diámetro de entre, aproximadamente, 1 y 1.000.000 de nanómetros; las partículas de la fase dispersa o las gotas están afectadas, en gran medida, por la química de la superficie presente en el coloide.

“*Sílice coloidal*” hace referencia a un coloide en el que las partículas de la fase dispersa primaria comprenden moléculas que contienen silicio; esta definición incluye todas las enseñanzas del libro de referencia: The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, de Ralph K. Iler, John Wiley and Sons, Inc., (1979), en general, y, también en particular, las páginas 312-599; en general, cuando las partículas tienen un diámetro superior a 100 nm se las conoce como soles, acuasoles o nanopartículas.

“*Estabilidad coloidal*” hace referencia a la tendencia de los componentes del coloide a permanecer en estado coloidal y a no entrecruzarse, dividirse en fases gravitacionalmente separadas y/o a no mantener un estado coloidal; las medidas y los límites exactos y los protocolos para medirla se explican en The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, de Ralph K. Iler, John Wiley and Sons, Inc., (1979).

“*Micropartícula*” hace referencia a una partícula de la fase dispersa de un sistema coloidal; generalmente, micropartícula se refiere a partículas que tienen un diámetro de entre 1 nm y 100 nm que son demasiado pequeñas de ver a simple vista, porque son más pequeñas que la longitud de onda de la luz visible.

“*Valor S*” hace referencia a la medida del grado de microagregación de los materiales coloidales; se puede obtener a partir de mediciones de la viscosidad del sistema coloidal y, a menudo, se relaciona con el rendimiento del producto coloidal final; las medidas y los límites exactos y los protocolos para medirlo se explican en The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, de Ralph K. Iler, John Wiley and Sons, Inc., (1979).

“*% de sólidos*” hace referencia en peso a la parte de un sistema acuoso que es sílice que porta partículas de la fase continua.

“*Silanol*” hace referencia a un grupo funcional de una molécula de soporte de silicio con la conectividad de Si-O-H.

“*Separación*” hace referencia a un proceso de transferencia de masas que convierte una mezcla de sustancias en dos o más mezclas distintas de productos; al menos una de ellas está enriquecida en uno o más de los constituyentes de la mezcla; incluye, entre otros, los siguientes procesos: Adsorción, centrifugado, separación ciclónica, separación por densidad, cromatografía, cristalización, decantación, destilación, secado, electroforesis, elutriación, evaporación, extracción, extracción por lixiviación, extracción líquido-líquido, extracción en fase sólida, flotación, flotación por aire disuelto, flotación por espuma, floculación, filtrado, filtrado por malla, filtrado por membrana, microfiltrado, ultrafiltrado, nanofiltrado, ósmosis inversa, destilación fraccionada, filtrado fraccionado, separación magnética, precipitación, recristalización, sedimentación, separación por gravedad, tamizado, decapado, sublimación, separación vapor-líquido, aventamiento, refinado por zonas y cualquier combinación de los mismos.

“*Ultrafiltrado*” hace referencia a un proceso de filtrado en el que la presión hidrostática empuja un líquido filtrado contra una membrana semipermeable; los sólidos suspendidos y los solutos de alto peso molecular se retienen, mientras que el agua y los solutos de bajo peso molecular atraviesan la membrana; se utiliza en la industria y la investigación para purificar y concentrar soluciones macromoleculares (10^3 - 10^6 Da); incluye, entre otros, el microfiltrado, el nanofiltrado o la separación de gases; se puede aplicar en modo de flujo cruzado o sin salida, y la separación en el ultrafiltrado puede someterse a una polarización de la concentración; las medidas y los límites exactos y los protocolos para aplicar y categorizar el ultrafiltrado se explican en la referencia científica: Ultrafiltration and Microfiltration Handbook, Second Edition, de Munir Cheryan, publicado por CRC Press LLC, (1998).

“Gota” hace referencia a una masa de materia de la fase dispersa rodeada por líquido de la fase continua; puede suspenderse sólida o un líquido dispersado.

“Tamaño de la partícula” hace referencia al área de la superficie de una sola gota.

“Filtrado por dilución” hace referencia a un proceso en el que un material que se somete a un proceso de filtrado también se diluye mediante la adición de líquido al material; el filtrado por dilución puede ser simultáneo (el filtrado y la dilución se producen al mismo tiempo), por etapas (los procesos de dilución y filtrado tienen lugar uno después del otro, y/o ambos y pueden tener una o más velocidades relativas (el líquido puede eliminarse del material por el proceso de filtrado más rápido, más lento y/o a la misma velocidad, a medida que el líquido se añade por el proceso de dilución).

“Interfaz” hace referencia a que la superficie forma un límite entre dos o más fases de un sistema líquido.

“Proceso de fabricación del papel” hace referencia a cualquier parte de un método de fabricación de productos de papel a partir de pulpa que comprende formar una materia prima celulósica acuosa para la fabricación del papel, drenar la materia prima para formar una hoja y secar la hoja. Las etapas de formación de la materia prima para la fabricación del papel, el drenado y el secado se pueden llevar a cabo de cualquier manera convencional generalmente conocida por los expertos en la técnica. El proceso de fabricación del papel también puede incluir una etapa de formación de la pulpa, es decir, de creación de una pasta a partir de una etapa de materia prima lignocelulósica y una etapa de blanqueo, es decir, de tratamiento químico de la pulpa para mejorar el brillo.

En el caso de que las definiciones anteriores o una descripción establecida en otra parte de la presente solicitud no coincidan con un significado (explícito o implícito) que se utiliza comúnmente, o en un diccionario, los términos de la solicitud y de la reivindicación en particular se entiende que se interpretarán según la definición o la descripción incluida en la presente solicitud, y no según la definición común, o la definición del diccionario. A la luz de lo anterior, en el caso de que un término solo se pueda entender si es interpretado por un diccionario, si el término está definido por la Enciclopedia Kirk-Othmer de Tecnología Química, 5.^a Edición, (2005), (Publicada por Wiley, John & Sons, Inc.), esta definición controlará cómo se definirá el término en las reivindicaciones.

Al menos una realización es un coloide de sílice estable cuya micropartícula de fase dispersa tiene un área de la superficie de aproximadamente 700 m²/g a aproximadamente 1100 m²/g, y que tiene un porcentaje en peso de nivel de sólidos de SiO₂ del, aproximadamente, 10 por ciento al 30 por ciento, preferiblemente del 15 por ciento al, aproximadamente, 25 por ciento. Las micropartículas de la fase dispersa difieren de las micropartículas de la técnica anterior en un proceso de separación que mejora su estabilidad.

La sílice coloidal contiene una serie de composiciones de materia distintas de las moléculas portadoras de sílice, el fluido portador de la fase continua y aditivos tales como emulsionantes o floculantes que ayudan a mantener el coloide. Estas partículas incluyen iones de sal, ácidos y bases, que se utilizaron para crear los compuestos portadores de sílice y/o para crear las condiciones para que permanecieran en un estado coloidal. Una vez coloidales, sin embargo, muchos de estos restos son impurezas que ya no son necesarias y, en cierta medida, perjudican la estabilidad del coloide. Como resultado, al menos la eliminación parcial de las impurezas ayuda a reducir la reactividad entre las impurezas y los grupos silanoles en los compuestos portadores de sílice.

Según la invención, el proceso de separación es solamente una eliminación parcial de las impurezas. Si bien algunas impurezas tienen tendencia a reaccionar o facilitar la reacción con los grupos silanoles, también tienden a mediar y perjudicar las reacciones silanol-silanol en los compuestos adyacentes que contienen sílice. Como resultado, se logra un fino equilibrio eliminando algunas, aunque no todas, las impurezas del sistema coloidal.

La separación puede lograrse mediante cualquier forma de separación conocida en la técnica. Según la invención, el método de separación es un método de ultrafiltrado realizado durante las condiciones de filtrado-dilución. Muchas de las impurezas son tan finas como para que solo puedan eliminarse utilizando técnicas de ultrafiltrado. Desafortunadamente, como puede verse en los ejemplos proporcionados, aplicar un proceso de ultrafiltrado al coloide da como resultado un coloide menos estable. Esto se debe a que el entorno del equilibrado de la carga provoca su disociación y flujo hacia el interior de la membrana de filtrado más lentamente que el fluido portador de la fase continua. Por consiguiente, se debe añadir un fluido adicional a la fase continua para facilitar la eliminación.

En al menos una realización, las distintas aplicaciones de filtrado y dilución aplicadas al coloide se conducen: simultáneamente, secuencialmente y/o se realizan con diferentes velocidades de filtrado y dilución. Según la invención, se diluye un coloide estable que tiene un % de sólidos inicial, por lo que el % de sólidos disminuye entre el 30 y el 80 %. A continuación, el coloide se concentra/filtra hasta que el porcentaje de sólidos vuelve a situarse dentro del 10 % del % de sólidos inicial. A continuación, se diluye nuevamente para disminuir entre el 30 y el 80 %. Y, finalmente, se filtra nuevamente para lograr un % de peso que se sitúa entre el 30 y el 80 % mayor que el % de sólidos inicial y que tiene menos probabilidades de gelificarse que con el % de sólidos iniciales y no es menos estable. En al menos una realización, el área de la superficie de las micropartículas es superior a 700 m²/g.

En al menos una realización, el grado de eliminación de las impurezas cargadas presentes en el coloide puede lograrse midiendo la conductividad del coloide tanto antes como después de que se realice alguna fase de filtración o concentración. Dado que muchas de las impurezas son iónicas, la eliminación de las impurezas debe corresponderse con la menor conductividad. Según la invención, la eliminación de las impurezas continúa hasta que el sistema coloidal tiene una conductividad de entre 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 7000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

En al menos una realización, al menos una de las impurezas eliminadas son uno o más elementos que entraron en el coloide durante un proceso de formación basado en tacos. Estos elementos de las impurezas incluyen, entre otros, sales de metales alcalinos tales como sales de potasio o sodio y ácidos o residuos ácidos y derivados de los ácidos. En un proceso basado en tacos, se forma una composición inicial, conocida como "taco", en la que se añade una fuente de sílice activa, generalmente en forma de ácido silícico o ácido polisilícico, durante un tiempo especificado. El taco puede componerse de agua, cualquiera de una serie de silicatos disponibles comercialmente o de vidrios de agua alcalina, y de un ácido y/o una sal correspondiente del mismo en una proporción prescrita. Un ejemplo detallado de un proceso de formación basado en tacos es:

(a) formar un taco, con dicho taco que contiene agua, un silicato de metal alcalino en donde la proporción molar de SiO_2 a Na_2O o K_2O es mayor que, aproximadamente, 1:1 y es menor que, aproximadamente, 15:1; un ácido (y/o una sal correspondiente del mismo), en donde dicho taco tiene un pH de al menos 10, en donde el silicato de metal alcalino y el ácido están presentes inicialmente en una proporción en peso de al menos 63:1, en donde la temperatura del taco es inferior a 100 grados F.

(b) añadir a la composición inicial una composición acuosa de ácido silícico que tiene normalmente un SiO_2 contenido en el intervalo del, aproximadamente, 5,0 al, aproximadamente, 7,2 por ciento en peso, mientras se mantiene la temperatura de la composición por debajo de 100 grados F, en la que la composición acuosa de ácido silícico se añade lenta y continuamente hasta que se haya añadido, desde aproximadamente la mitad hasta aproximadamente tres cuartos de la composición de ácido silícico, a la composición inicial;

(c) aumentar la temperatura de la composición de menos de 100 grados F a entre, aproximadamente, 115 grados F y, aproximadamente, 125 grados F en un período de tiempo de, aproximadamente, 10 a, aproximadamente, 35 minutos, y mantener la temperatura hasta que se complete la adición de toda la composición de ácido silícico;

(d) opcionalmente, mantener la temperatura de la composición por debajo de 125 grados F durante aproximadamente una hora; y

(e) interrumpir el calentamiento y

(f) opcionalmente, eliminar el agua de la composición resultante hasta que el contenido de los sólidos basado en SiO_2 del acuasol resultante sea, al menos aproximadamente, el 7,00 por ciento en peso.

Los ácidos que pueden utilizarse en un proceso basado en tacos pueden ser cualquier número de ácidos orgánicos o minerales. Ejemplos de dichos ácidos incluyen, entre otros: ácidos minerales, como el clorhídrico, el fosfórico o el sulfúrico, o materiales como el dióxido de carbono. Los ácidos orgánicos incluyen, entre otros: el ácido acético, el ácido fórmico y el ácido propiónico. Ejemplos de sales adecuadas incluyen, entre otros: el sulfato de sodio, el acetato de sodio, el sulfato de potasio, el acetato de potasio, el fosfato trisódico y el monohidrogenofosfato de sodio.

Tras preparar el taco, la temperatura de la composición se reduce a 29 °C (85 grados F) o menos, normalmente, a 26 °C (80 grados F) o menos, y generalmente en un intervalo de 15 a 29 °C (60 a 85 grados F). En este punto, se añade lentamente ácido silícico o ácido polisilícico a la composición, por ejemplo, durante un período total de aproximadamente 4 horas. El ácido silícico adecuado para la presente invención se puede preparar utilizando métodos conocidos en la técnica, tales como el intercambio catiónico de soluciones diluidas de vidrios de agua alcalina. Normalmente, las soluciones diluidas contienen del 3,0 al 9,0 por ciento en peso de sólidos basados en SiO_2 , normalmente del 5,0 al 7,2 por ciento en peso, y preferiblemente del 6,0 al 6,8 por ciento en peso. Las preparaciones comerciales representativas se describen en las patentes estadounidenses US-3.582.502 y US-2.244.335. Si bien la proporción en peso del silicato de metal alcalino con el ácido puede variar, normalmente la proporción es al menos 63:1. El ácido silícico o ácido polisilícico se añade lenta y continuamente a la composición mediante agitación, hasta que se ha añadido aproximadamente de una mitad a aproximadamente tres cuartos del ácido silícico o ácido polisilícico a la composición mientras se mantiene la temperatura de la composición por debajo de 29 °C (85 grados F), normalmente de, aproximadamente, 15 a 29 °C (60-85 grados F). Posteriormente, la temperatura de la composición se eleva lentamente, por ejemplo, durante un período de 10 a 35 minutos, hasta aproximadamente 46-51 °C (115-125 grados F) y se mantiene en este intervalo de temperatura hasta que se finaliza la adición del resto del ácido silícico o del ácido polisilícico a la composición.

Como se describe en la patente estadounidense US-6.486.216, una sílice coloidal basada en tacos puede concentrarse y permanecer estable hasta que el producto coloidal final contenga del, aproximadamente, 7,00 por ciento al, aproximadamente, 16,8 por ciento en peso de SiO_2 . Sin embargo, si las diversas composiciones que se

adquirieron durante el proceso basado en tacos se eliminan en una cantidad tal que la reactividad de impureza-silanol disminuye mientras que la reactividad de silanol-silanol no aumenta, se pueden preparar coloides con un % de peso más alto.

5 En al menos una realización, al menos una de las impurezas eliminadas son uno o más elementos que entraron en el coloide durante un proceso de formación basado en resinas. Estos elementos de las impurezas incluyen, entre otros, material catiónico de intercambio de resinas, ácidos débiles y sales basadas en metales alcalinos. En un proceso de formación basado en resinas, se utiliza una resina de intercambio iónico catiónico, preferentemente una resina de intercambio iónico catiónico de ácido débil, para iniciar la reacción de un silicato de metal alcalino para producir la sílice coloidal. La reacción se controla mediante la velocidad de adición y la proporción de silicato de metal alcalino a la resina de intercambio iónico durante la polimerización para producir la sílice coloidal. El tratamiento térmico del producto de la sílice coloidal es opcional.

Un ejemplo detallado de un proceso de formación basado en resinas incluye las etapas siguientes:

15 (a) cargar un recipiente de reacción con una resina de intercambio iónico catiónico que tiene al menos el 40 por ciento de su capacidad de intercambio iónico en forma de hidrógeno, en donde el recipiente de reacción tiene medios para separar de la resina de intercambio iónico la sílice coloidal formada durante el proceso;

20 (b) cargar el recipiente de reacción con un silicato de metal alcalino acuoso que tiene una proporción molar de SiO_2 respecto del óxido de metal alcalino en el intervalo de, aproximadamente, 1:1 a, aproximadamente, 15:1 y un pH de al menos 10,0;

25 (c) agitar el contenido del recipiente de reacción hasta que el pH del contenido del recipiente se sitúe en el intervalo de, aproximadamente, 8,5 a, aproximadamente, 11,0;

(d) ajustar el pH del contenido del recipiente de reacción por encima de, aproximadamente, 10,0 utilizando una cantidad adicional del silicato de metal alcalino; y

30 (e) separar de la resina de intercambio iónico la sílice coloidal resultante de la invención mientras se elimina del recipiente de reacción la sílice coloidal.

Una reacción puede controlarse mediante la velocidad de adición (por ejemplo, de 0 a 30 minutos, normalmente, menos de 15 minutos) y la proporción de silicato de metal alcalino respecto de la resina de intercambio iónico durante la polimerización para producir la sílice coloidal. La proporción molar del ion hidrógeno en la resina de intercambio iónico catiónico respecto del ion de metal alcalino en el silicato de metal alcalino varía del 40 al 100 por ciento, preferentemente del 50 al 100 por ciento. La temperatura durante la formación de sílice coloidal en esta realización alternativa de la invención generalmente varía de 10 °C (50 grados F) a 37 °C (100 grados F), preferiblemente de 21 °C (70 grados F) a 32 °C (90 grados F). El tratamiento térmico del producto de sílice coloidal (es decir, el tratamiento posterior) es opcional en esta realización del proceso de la invención. El ajuste del pH en la fase (d) puede llevarse a cabo en el recipiente de la reacción o después de que la sílice coloidal resultante se haya retirado del recipiente de la reacción. Este ajuste del pH normalmente se lleva a cabo de 10 minutos a 3 horas desde que se finalizó la etapa (e).

45 En al menos una realización, la etapa de separación da como resultado un contenido % de sólidos del coloide que aumenta hasta un 25 % sin ninguna pérdida o deterioro correspondiente de la estabilidad, el valor S y/o el área de la superficie de las partículas. En al menos una realización, el coloide con mayor contenido en sólidos se utiliza en un proceso de fabricación del papel sin pérdida de eficacia. Por ejemplo, el coloide con mayor contenido en sólidos puede utilizarse junto con floclulantes poliméricos y/o almidón catiónico con o sin la adición de un coagulante como parte de un programa de retención y drenaje sin ninguna pérdida de la eficacia ni ningún efecto secundario no deseado.

Ejemplos

55 Lo anterior puede entenderse mejor al hacer referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención:

Se produjeron varias muestras de sílice coloidal de acuerdo con un proceso de formación basado en resinas. Se midieron varias propiedades de las muestras. El valor S, el área de la superficie y el % de sólidos son los indicadores que predicen la eficacia de la muestra en las aplicaciones industriales. Las muestras procedían de sílices coloidales disponibles comercialmente (POSITEK 8699 de Nalco Company, Naperville, IL) y se modificaron según uno de los siguientes protocolos de tratamiento:

- I) Ninguna modificación.
- 65 II) Se añadió resina catiónica para reducir la conductividad.

III) Se aplicó el ultrafiltrado.

IV) Las propiedades aplicadas por difiltrado de estas muestras se enumeran a continuación. El tratamiento IV es según la invención; los otros tratamientos son para establecer la comparación.

Tabla I

Número de muestra (indica el tipo de tratamiento)	% de sólidos	Área de la superficie (m ² /g)	Valor S (%)	pH
1-I	14,36	739,3	39,1	11,04
2-I	19,70	728,1	38,9	10,97
3-II	19,54	721,1	40,1	10,80
4-I	14,46	727,4	36,5	11,03
5-I	19,76	712,4	36,5	11,02
6-I	10,77	761,1	33,5	19,97
7-II	14,58	747,5	34,5	10,99
8-IV	19,76	716,3	34,4	11,02
9-III	19,75	732,5	33,5	10,98
10-I	19,75	716,3	33,5	10,98

Las estabilidades de estos coloides fueron las siguientes:

Tabla 2

Tiempo transcurrido (semanas)	Muestra 2-I Viscosidad (cps)	Muestra 3-II Viscosidad (cps)	Muestra 4-I Viscosidad (cps)	Muestra 10-I Viscosidad (cps)	Muestra 9-III Viscosidad (cps)	Muestra 8-IV Viscosidad (cps)
0	9,5	9,5	12,4	26,9	33,2	19,7
1	17,3	11,9	19,3	256,0	47,2	21,7
2	135,0	17,6	29,1	>4000	80,3	26,7
3	>4000	31,6	69,5	Gel	289,0	36,6
4	>4000	72,6	301,5	Gel	>2000	81,4

Los datos muestran que la variabilidad de la carga inicial en coloides conllevará diferentes valores iniciales y estabilidad del coloide. También muestran que el uso de una resina catiónica puede anular algunos de los problemas de estabilidad coloidal basados en la carga, pero lo hace a expensas de las propiedades deseables del coloide. Sin embargo, la muestra 8-IV demuestra que, cuando se utiliza correctamente, se puede alcanzar el equilibrio en el que se pueden lograr los efectos basados en la carga sobre la estabilidad, sin sacrificar las propiedades coloidales deseables.

Se produjeron varios otros coloides utilizando el método de la invención que ilustra la estabilidad (a través de la viscosidad) de los coloides. Estas muestras demuestran que alguna eliminación de impurezas no reduce significativamente la estabilidad coloidal al aumentar significativamente la viscosidad, sino que el exceso de eliminación provoca que la viscosidad aumente significativamente, debido a las mayores interacciones silanol-silanol.

El instrumental utilizado para preparar la sílice coloidal de alto contenido en sólidos está compuesto por un recipiente reactor de acero inoxidable con camisa de 227 l (60 galones), unidad de ultrafiltrado de PCI con membranas de PVDF. Cargue 10 kg (254 lb) de una sílice comercial estándar, Nalco 8699, en el reactor de 227 l (60 galones), seguida de 10 kg (254 lb) de agua blanda (~260 µS/cm de conductividad). Mezcle el contenido del reactor, caliente la solución diluida a 37 °C (100 °F); a continuación, abra la válvula de bucle de ultrafiltrado, para permitir que la solución recircule a través de la unidad de ultrafiltrado. Mantenga la presión de salida de la bomba a 100 - 110 kPa (100-110 psi) a lo largo de todo el proceso. Como concentrados de la solución de sílice, mida el caudal, la masa y la conductividad del permeado de la unidad de ultrafiltrado para calcular los sólidos de sílice.

Detenga el ultrafiltrado cuando los principios activos de la solución alcancen el ~15,0 %. Cargue 58 kg (128 lb) adicionales de agua blanda en el reactor, para reducir la concentración de sílice hasta el ~10,0 %. Mezcle el contenido del reactor, caliéntelo a 37 °C (100 °F); a continuación, recircúlelo a través de la unidad de ultrafiltrado igual que en el párrafo anterior, con el objetivo de concentrar la solución de sílice al ~21,0 % de los principios activos. Mantenga la presión de salida de la bomba a 100 - 110 kPa (100-110 psi). Recopile las alícuotas de las soluciones de sílice en tiempos de selección durante todo el proceso de difiltrado. Caracterice las muestras en cuanto al pH, la conductividad, la gravedad específica, la viscosidad Brookfield y el porcentaje de sólidos.

Tabla 3

Micropartícula	% de sólidos	Gravedad específica	Gravedad específica % de sólidos	pH	Viscosidad Brookfield (n.º 1 a 60)
1-I	14,49	1,0979	14,67	10,79	5,4
Dilución inicial	7,30	1,0474	7,74	n/a	n/a
A	14,66	1,0980	14,69	10,67	5,5
B	9,63	1,0626	9,82	10,63	3,3
C	14,64	1,0976	14,63	10,59	5,6
D	16,78	1,1134	16,80	10,57	7,9
E	18,04	1,1229	18,10	10,56	10,0
F	19,17	1,1316	19,30	10,54	12,4
G	20,12	1,1387	20,27	10,54	15,6
H	21,18	1,1467	21,37	10,53	20,8

A continuación, se realizó el mismo procedimiento de difiltrado sin cambios en la primera fase de concentración de la dilución. Cargue 114 kg (253 lb) de agua blanda en el reactor para la segunda dilución, en lugar de 58 kg (128 lb) en el ejemplo 1, y detenga el ultrafiltrado cuando los principios activos de la solución alcancen el ~15,0 %. Cargue 62 kg adicionales (138 lb) de agua blanda en el reactor para una tercera dilución, para disminuir la concentración de sílice al ~10,0 %. Mezcle el contenido del reactor, caliéntelo a 37 °C (100 °F); a continuación, recircúlelo a través de la unidad de ultrafiltrado, con el objetivo de concentrar la solución de sílice al ~21,0 % de los principios activos. Mantenga la presión de salida de la bomba a 100 - 110 kPa (100-110 psi).

Recopile las alícuotas de las soluciones de sílice en tiempos de selección durante todo el proceso de difiltrado. Caracterice las muestras en cuanto al pH, la conductividad, la gravedad específica, la viscosidad Brookfield y el porcentaje de sólidos.

Tabla 4

Micropartícula	% de sólidos	Gravedad específica	Gravedad específica % de sólidos	pH	Viscosidad Brookfield (n.º 1 a 60)
1-I	14,49	1,0979	14,67	10,79	5,4
Dilución inicial	7,19	1,0463	7,59	n/a	n/a
A	14,49	1,0964	14,47	10,74	5,3
B	7,05	1,0453	7,45	10,66	2,9
C	14,63	1,0968	14,52	10,59	5,8
D	9,71	1,0633	9,92	10,56	3,6
E	15,21	1,1006	15,04	10,50	6,7
F	17,61	1,1183	17,47	10,46	10,0
G	19,55	1,1334	19,55	10,44	14,8
H	20,23	1,1386	20,26	10,43	17,5

ES 2 954 832 T3

Micropartícula	% de sólidos	Gravedad específica	Gravedad específica % de sólidos	pH	Viscosidad Brookfield (n.º 1 a 60)
I	21,16	1,1456	21,22	10,41	22,5

Se realizó el mismo procedimiento de difiltrado sin cambios en las dos etapas de concentración de la dilución, excepto la sustitución del agua desionizada ($<1 \mu\text{S/cm}$) para el agua blanda.

Tabla 5

Micropartícula	% de sólidos	Gravedad específica	Gravedad específica % de sólidos	pH	Viscosidad Brookfield (n.º 1 a 60)
1-I	14,49	1,0979	14,67	10,79	5,4
Dilución inicial	7,32	1,0470	7,68	n/a	n/a
A	14,60	1,0976	14,63	10,84	5,6
B	9,65	1,0625	9,81	10,81	3,6
C	14,65	1,0975	14,62	10,74	6,0
D	16,88	1,1138	16,85	10,72	8,3
E	18,16	1,1233	18,16	10,71	10,7
F	19,22	1,1313	19,26	10,70	12,9
G	20,20	1,1388	20,29	10,69	16,2
H	21,14	1,1459	21,26	10,68	20,7

REIVINDICACIONES

1. Un método para la eliminación parcial de las impurezas de la sílice coloidal, comprendiendo el método las etapas siguientes:

proporcionar una sílice coloidal, en donde el área de la superficie de las micropartículas sea de 700 m²/g a 1100 m²/g y el coloide tenga un porcentaje en peso de nivel de sólidos de SiO₂ de al menos 15, y

separar de la sílice coloidal las partículas de impurezas, siendo las partículas de impurezas, al menos en parte, partículas cargadas y seleccionadas en el grupo que consiste en iones salinos, ácidos y bases, en donde la separación se lleva a cabo hasta un grado, de tal modo que las interacciones que inducen la reticulación entre las partículas de impurezas y los grupos silanoles de las partículas de fase dispersa disminuyen, pero no hasta tal grado que las interacciones que inducen la reticulación entre los grupos silanoles aumenten; la separación aumenta el tamaño de partícula de las partículas de la fase dispersa del coloide en al menos el 5 % sin perjudicar el valor S, o la estabilidad del coloide, en donde la separación se logra usando un proceso de filtrado por dilución en el que el filtrado es, al menos en parte, el ultrafiltrado parcial, caracterizado por el grado en que se han retirado las partículas de las impurezas se mide correlacionándolo con una medición del cambio en la conductividad del coloide, donde la separación de las partículas de las impurezas continúa hasta que el sistema coloidal tiene una conductividad de entre 4000 µS/cm y 7000 µS/cm, y

en el que el proceso comprende diluir repetidamente, después filtrar el coloide, la dilución caracterizada por disminuir el % de los sólidos en peso entre el 30 y el 80 % en peso del % de los sólidos en peso presente al inicio del proceso, el filtrado, excepto por una etapa final de filtrado, comprende devolver el % de los sólidos en peso a un 10-60 % en peso del % de los sólidos en peso presente al comienzo del proceso.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la dilución se produce en diferentes momentos que el filtrado.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el momento de la dilución y el filtrado se solapan, al menos en parte.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la dilución no comienza hasta que se ralentiza la velocidad del fluido que atraviesa el filtro.