

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 994**

51 Int. Cl.:  
**D21H 23/76** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01958740 .1**  
96 Fecha de presentación: **02.08.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1309758**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2003**

54 Título: **Un procedimiento para la producción de papel**

30 Prioridad:  
07.08.2000 EP 00850135  
07.08.2000 EP 00850136  
07.08.2000 EP 00850137  
16.11.2000 EP 00850195

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.07.2012**

73 Titular/es:  
**AKZO NOBEL N.V.**  
**P.O. BOX 9300**  
**6800 SB ARNHEM, NL**

72 Inventor/es:  
**FRÖLICH, Sten;**  
**SOLHAGE, Fredrik;**  
**LINDGREN, Erik y**  
**JOHANSSON-VESTIN, Hans**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 384 994 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**

Un procedimiento para la producción de papel.

5 La invención se refiere a la fabricación de papel y, más específicamente, a un procedimiento para la producción de papel en el que a la materia prima para la fabricación de papel se añaden polímeros catiónicos y aniónicos que tienen grupos aromáticos. El procedimiento proporciona un drenaje y una retención mejorados.

**Antecedentes**

10 En la técnica de fabricación de papel, se suministra a un cajón de cabecera una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas y aditivos opcionales, denominada materia prima de suministro, de la que se distribuye la materia prima sobre una mesa de fábrica. Se drena el agua de la materia prima a través de la mesa de fábrica de manera que sobre la mesa se forma una red húmeda, que luego se deshidrata más y se seca en la sección de secado de la máquina de fabricación de papel. El agua obtenida, usualmente denominada agua blanca y que contiene partículas finas tales como fibras finas, cargas y aditivos, usualmente se recicla al proceso de fabricación de papel. Los coadyuvantes de drenaje y retención convencionalmente se introducen en la materia prima de suministro con el fin de facilitar el drenaje y retención y aumentar la adsorción de las partículas finas sobre las fibras de celulosa que manera que se retengan con las fibras. Se conoce en la técnica una amplia variedad de coadyuvantes de drenaje y retención, por ejemplo, polímeros orgánicos aniónicos, no iónicos, catiónicos y anfóteros, materiales inorgánicos aniónicos y catiónicos, y muchas combinaciones de los mismos.

15 Las publicaciones de Solicitud de Patente Internacional n<sup>os</sup>. WO 99/55964 y WO 99/55965 dan a conocer el uso de coadyuvantes de drenaje y retención que comprenden polímeros orgánicos que tienen grupos aromáticos. Los polímeros orgánicos se pueden usar solos o en combinación con diversos materiales aniónicos tales como, por ejemplo, polímeros aniónicos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, partículas sulfonadas de melanina-formaldehído y partículas basadas en sílice.

20 El documento GB 1.177.512 se refiere a un procedimiento de fabricación de papel mejorado. La patente U.S. 6.001.166 da a conocer una dispersión acuosa de alquildiceteno. El documento WO 93/33979 describe una dispersión acuosa que contiene un agente de encolado reactivo frente a la celulosa.

25 Sería ventajoso poder proporcionar un procedimiento de fabricación de papel con un drenaje y una retención mejorados. También sería ventajoso poder proporcionar coadyuvantes de drenaje y retención que comprendan polímeros orgánicos catiónicos y polímeros aniónicos con un comportamiento mejorado de drenaje y retención.

**La invención**

30 De acuerdo con la presente invención se ha encontrado que se pueden obtener un drenaje mejorado y/o una retención mejorada usando coadyuvantes de drenaje y retención que comprenden un polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático y un polímero aniónico que tiene un grupo aromático. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras de celulosa y cargas opcionales, que comprende añadir separadamente a la suspensión un polímero catiónico que tiene un grupo aromático, siendo el polímero catiónico un polisacárido catiónico, y un polímero aniónico que tiene un grupo aromático, seleccionándose el polímero aniónico entre polímeros de crecimiento escalonado, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales y modificaciones de los mismos, formando y drenando la suspensión sobre una mesa de fabricación, con la condición de que, si el polímero aniónico se selecciona entre polímeros de crecimiento escalonado, no sea un polímero aniónico de condensación de melanina-ácido sulfónico. La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, que comprende añadir a la suspensión un polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático, siendo el polímero catiónico un polisacárido catiónico, y un polímero aniónico que tiene un grupo aromático, formando y drenando la suspensión sobre una mesa de fábrica, con la condición de que el polímero aniónico no sea un sulfonato de poliestireno aniónico o un polímero aniónico de condensación de melamina-ácido sulfónico. La invención también se refiere a un procedimiento según se define en las reivindicaciones.

35 El término “coadyuvantes de drenaje y retención” tal como se usa aquí se refiere a dos o más componentes que, cuando se añaden a una suspensión celulósica acuosa, dan un mejor drenaje y/o retención que el que se obtiene sin añadir los dos o más componentes mencionados.

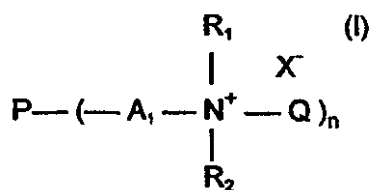
40 La presente invención da por resultado un drenaje mejorado y/o una retención mejorada en la producción de papel a partir de todos tipos de materias primas, en particular materias primas que tienen contenidos altos de sales (alta conductividad) y sustancias coloidales, y/o en procedimientos de fabricación de papel con un grado alto de retorno de agua clara, esto es, reciclado alto de agua clara y suministro limitado de agua fresca. Por ello, la presente

invención posibilita aumentar la velocidad de la máquina de papel y usar una dosificación más baja de aditivos para obtener el efecto correspondiente de drenaje y/o retención, por lo que conduce a un procedimiento mejorado de fabricación de papel y a beneficios económicos. La presente invención también proporciona papel con una resistencia en seco mejorada.

5 El polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático de acuerdo con la presente invención se puede derivar de fuentes naturales o sintéticas, y puede ser lineal, ramificado o reticulado. Preferiblemente, el polímero catiónico es soluble en agua o dispersable en agua. Entre los ejemplos de polímeros catiónicos adecuados figuran polisacáridos catiónicos, por ejemplo, almidones, gomas de guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glucanos, gomas de xantano, pectina, maíz, mananos, dextrina, preferiblemente almidones y gomas de guar, figurando entre los  
10 almidones adecuados los de patata, maíz, tapioca, arroz, maíz ceroso, cebada, etc., polímeros orgánicos sintéticos tales como polímeros catiónicos de crecimiento de cadena, por ejemplo, polímeros catiónicos de adición de vinilo como polimeros de base acrilato, acrilamida, vinilamina y vinilamida, y polímeros catiónicos de crecimiento escalonado, por ejemplo, poliuretanos catiónicos. Los almidones catiónicos y los polímeros catiónicos de base acrilamida que tienen un grupo aromático son polímeros catiónicos particularmente preferidos.

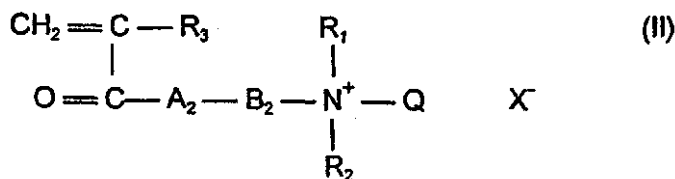
15 El polímero orgánico catiónico de acuerdo con la invención tiene uno o varios grupos aromáticos y los grupos aromáticos pueden ser los mismos o grupos diferentes. El grupo aromático del polímero orgánico catiónico puede estar presente en la cadena principal (esqueleto) o en un grupo sustituyente que está unido al esqueleto del polímero, preferiblemente en un grupo sustituyente. Entre los ejemplos de grupos aromáticos figuran los grupos arilo, arilalquilo y alquilarilo, por ejemplo, fenilo, fenileno, naftilo, fenileno, xilileno, bencilo y feniletilo; grupos  
20 aromáticos (arilo) que contienen nitrógeno, por ejemplo, piridinio y quinolinio, así como derivados de estos grupos, preferiblemente bencilo. Entre los ejemplos de grupos cargados catiónicamente que pueden estar presentes en el polímero catiónico así como en monómeros usados para preparar el polímero catiónico figuran grupos amonio cuaternario, grupos amino terciario y sales de adición de ácido de los mismos.

25 De acuerdo con una realización preferente de esta invención, el polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático es un polisacárido representado por la fórmula estructural general (I):



30 en la que P es un resto de un polisacárido; A es un grupo que une N al resto de polisacárido, adecuadamente una cadena de átomos que comprende átomos de C y, opcionalmente, átomos de O y/o N, usualmente un grupo alquilenos con 2 a 18 y, adecuadamente, de 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido o sustituido por uno o varios heteroátomos, por ejemplo O o N, por ejemplo un grupo alquilenoxi o un grupo hidroxipropileno (-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-); R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son, cada uno de ellos, H, o preferiblemente, un grupo hidrocarburo, adecuadamente alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono; Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, adecuadamente un grupo fenilo o fenilo sustituido que puede estar unido al nitrógeno a través de un grupo alquilenos que usualmente tiene de 1 a 3 átomos de carbono, adecuadamente de 1 a 2 átomos de carbono, y preferiblemente Q es un grupo bencilo (-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); n es un número entero, usualmente de aproximadamente 2 a aproximadamente 300.000, adecuadamente de 5 a 200.000 y, preferiblemente, de 6 a 125.000 o, alternativamente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y Q junto con Q forman un grupo aromático que contiene de 5 a 12 átomos de carbono; y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico, usualmente un haluro como cloruro. Entre los polisacáridos adecuados representados por la fórmula general (I) figuran los mencionados antes. Los polisacáridos catiónicos de acuerdo  
35 con la invención pueden contener también grupos aniónicos, preferiblemente en una cantidad minoritaria. Tales grupos aniónicos se pueden introducir en el polisacárido mediante un tratamiento químico o pueden estar presentes en el polisacárido nativo.

40 De acuerdo con otra realización preferente de la invención, el polímero orgánico catiónico que tiene un grupo aromático es un polímero de crecimiento de cadena. El término "polímero de crecimiento de cadena", tal como se usa aquí, se refiere a un polímero obtenido por polimerización con crecimiento de cadena, y se designa también polímero de reacción de cadena y polimerización de reacción de cadena. Entre los ejemplos de polímeros de crecimiento de cadena figuran polímeros de adición de vinilo preparados por polimerización de un monómero o varios monómeros que tienen un grupo vinilo o un enlace etilénicamente insaturado, por ejemplo, un polímero obtenido por polimerización de un monómero catiónico o una mezcla de monómeros que comprende un monómero  
45 catiónico representado por la fórmula estructural (II)



en la que R es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son, cada uno de ellos, H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo que adecuadamente tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 2 átomos de carbono; A<sub>2</sub> es O o NH; B<sub>2</sub> es un grupo alquilo o alquileo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, adecuadamente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno; Q es un sustituyente que contiene un grupo aromático, adecuadamente un grupo fenilo o fenilo sustituido, que puede estar unido al nitrógeno mediante un grupo alquileo que usualmente tiene de 1 a 3 átomos de carbono, adecuadamente 1 a 2 átomos de carbono, y, preferiblemente, Q es un grupo bencilo (-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico, usualmente un haluro tal como cloruro.

Entre los ejemplos de monómeros adecuados representados por la fórmula general (II) figuran monómeros cuaternarios obtenidos por tratamiento de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y (met)acrilato de dimetilaminohidroxipropilo, y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, por ejemplo, dimetilaminoetil(met)acrilamida, dimetilaminoetil(met)acrilamida, dietilaminoetil(met)acrilamida, dimetilaminopropil(met)acrilamida, con cloruro de benzoílo. Entre los monómeros catiónicos de la fórmula general (I) preferidos figuran la sal cuaternaria de cloruro de bencilo de acrilato de dimetilaminoetilo y la sal cuaternaria cloruro de bencilo de metacrilato de dimetilaminoetilo. El monómero de fórmula (II) se puede copolimerizar con uno o varios monómeros no iónicos, catiónicos y/o aniónicos. Entre los monómeros no iónicos copolimerizables adecuados figuran met(acrilamida); monómeros basados en acrilamida tales como N-alquil(met)acrilamidas, N,N-dialquil(met)acrilamidas y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, monómeros basados en acrilato como (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, y vinilamidas. Entre los monómeros catiónicos copolimerizables adecuados figuran sales de adición y sales cuaternarias de (met)acrilato de dimetilaminoetilo y cloruro de dialquildimetilamonio. El polímero orgánico catiónico puede contener también grupos aniónicos preferiblemente en una cantidad minoritaria. Entre los monómeros aniónicos copolimerizables adecuados figuran ácido acrílico, ácido metacrílico y varios monómeros vinílicos sulfonados tales como estirenosulfonato. Entre los monómeros copolimerizables preferidos figuran acrilamida y metacrilamida, esto es, (met)acrilamida, y el polímero orgánico catiónico o anfótero preferiblemente es un polímero basado en acrilamida.

Los polímeros vinílicos catiónicos de adición de acuerdo con esta invención se pueden preparar a partir de una mezcla de monómeros que comprende de 1 a 99% en moles, adecuadamente de 2 a 50% en moles y, preferiblemente, de 5 a 20% en moles de un monómero catiónico que tiene un grupo aromático y de 99 a 1% en moles, adecuadamente de 98 a 50% en moles y, preferiblemente, de 95 a 80% en moles de otros monómeros copolimerizables que preferiblemente comprenden acrilamida o metacrilamida ((met)acrilamida), mezcla de monómeros que adecuadamente comprende de 98 a 50% en moles y, preferiblemente, de 95 a 80% en moles de (met)acrilamida, siendo 100 la suma de los porcentajes.

Entre los ejemplos de polímeros catiónicos adecuados de crecimiento escalonado de acuerdo con la invención figuran poliuretanos catiónicos que se pueden preparar a partir de una mezcla de monómeros que comprende isocianatos aromáticos y/o alcoholes aromáticos. Entre los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados figuran diisocianatos, por ejemplo tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos y difenilmetano-4,4'-diisocianato. Entre los ejemplos de alcoholes aromáticos adecuados figuran alcoholes dihidroxílicos, esto es, dioles, por ejemplo bisfenol A, fenildietanolamina, monotereftalato de glicerol y monotereftalato de trimetilolpropano. También se pueden emplear alcoholes aromáticos monohidroxílicos tales como fenol y sus derivados. La mezcla de monómeros también puede contener isocianatos y/o alcoholes no aromáticos, usualmente diisocianatos y dioles, por ejemplo cualquiera de los conocidos como útiles en la preparación de poliuretanos. Entre los ejemplos de monómeros adecuados que contienen grupos catiónicos figuran dioles catiónicos tales como sales de adición de ácido y productos de cuaternización de N-alcanodioldialquilaminas y N-alquildialcanolaminas como 1,2-propanodiol-3-dimetilamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-propildietanolamina, N-n-butildietanolamina y N-t-butildietanolamina, N-estearildietanolamina y N-metildipropanlamina. Los productos de cuaternización se pueden derivar de agentes de alquilación tales como cloruro de metilo, sulfato de metilo, cloruro de bencilo y epíclorhidrina.

El peso molecular ponderal medio del polímero catiónico puede variar entre límites muy amplios dependiendo, inter alia, del tipo de polímero usado y usualmente es como mínimo superior a 5.000 y, a menudo, superior a 10.000. Más frecuentemente, es superior a 150.000, normalmente superior a 500.000, adecuadamente superior a aproximadamente 700.000, preferiblemente superior a aproximadamente 1.000.000 y, muy preferiblemente, superior a aproximadamente 2.000.000. El límite superior no es crítico; puede ser de aproximadamente 200.000,

usualmente sw 150.000.000 y adecuadamente 100.000.000.

El polímero orgánico catiónico puede tener un grado de sustitución catiónica ( $DS_c$ ) que varía en un amplio intervalo dependiendo, inter alia, del tipo de polímero usado;  $DS_c$  puede ser de 0,005 a 1,0, usualmente de 0,01 a 0,5, adecuadamente de 0,02 a 0,3, preferiblemente de 0,025 a 0,2, y el grado de sustitución aromática ( $DS_a$ ) puede ser de 0,001 a 0,5, usualmente de 0,01 a 0,5, adecuadamente de 0,02 a 0,3 y, preferiblemente, de 0,025 a 0,2. En el caso de que el polímero orgánico catiónico contenga grupos aniónicos, el grado de sustitución aniónica ( $DS_A$ ) puede ser de 0 a 0,2, adecuadamente de 0 a 0,1 y, preferiblemente, de 0 a 0,05, teniendo el polímero catiónico una carga catiónica global. Usualmente, la densidad de carga del polímero catiónico está en el intervalo de 0,1 a 6,0 mequiv/g de polímero seco, adecuadamente de 0,2 a 5,0 y, preferiblemente, de 0,5 a 4,0.

Entre los ejemplos de polímeros orgánicos catiónicos que tienen un grupo aromático que se pueden usar de acuerdo con la invención figuran los descritos en las publicaciones de Patente Internacional n<sup>os</sup>. WO 99/55964, WO 99/55965 y 99/67310.

Los polímeros aniónicos que tienen un grupo aromático de acuerdo con la invención se pueden seleccionar entre polímeros de crecimiento escalonado, polímeros de crecimiento de cadena, polisacáridos, polímeros aromáticos naturales y modificaciones de los mismos. El término "polímero de crecimiento escalonado, tal como se usa aquí, se refiere a un polímero obtenido por polimerización por crecimiento escalonado, al que se hace referencia también como polímero por reacción escalonada y de polimerización por reacción escalonada, respectivamente. Preferiblemente, el polímero aniónico se selecciona entre polímeros de crecimiento escalonado, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales, y modificaciones de los mismos, muy preferiblemente polímeros de crecimiento escalonado. Los polímeros aniónicos de acuerdo con la invención pueden ser lineales, ramificados o reticulados. Preferiblemente, el polímero aniónico es soluble en agua o dispersable en agua. El polímero aniónico preferiblemente es orgánico.

El polímero aniónico de acuerdo con la invención tiene uno o varios grupos aromáticos y los grupos aromáticos pueden ser los mismos o diferentes. El grupo aromático del polímero aniónico puede estar presente en el esqueleto del polímero o en un grupo sustituyente unido al esqueleto del polímero (cadena principal). Entre los ejemplos de grupos aromáticos adecuados figuran grupos arilo, arilalquilo y alquilarilo, y derivados de los mismos, por ejemplo, fenilo, toliilo, naftilo, fenileno, xilileno, bencilo, feniletilo y derivados de estos grupos. Entre los ejemplos de grupos cargados aniónicamente que pueden estar presentes en el polímero aniónico así como en los monómeros usados para preparar el polímero aniónico figuran grupos que presentan una carga aniónica y grupos ácido que tienen una carga aniónica cuando se disuelven o dispersan en agua, grupos que colectivamente se denominan aquí grupos aniónicos, tales como grupos fosfato, fosfonato, sulfato, ácido sulfónico, sulfonato, ácido carboxílico, carboxilato, alcóxido y fenólico, esto es, fenilos y naftilos hidroxisustituídos. Los grupos que presentan una carga aniónica usualmente son sales de un metal alcalino, alcalinotérreo o amónicas.

Entre los polímeros aniónicos de crecimiento escalonado adecuados de acuerdo con la presente invención figuran polímeros de condensación, esto es, polímeros obtenidos por polimerización por condensación de crecimiento escalonado, por ejemplo, condensados de un aldehído tal como formaldehído con uno o varios compuestos aromáticos que contienen uno o varios grupos aniónicos, y otros comonómeros opcionales útiles en la polimerización por condensación, tales como urea y melanina. Los ejemplos de compuestos aromáticos adecuados que contienen grupos aniónicos comprenden compuestos basados en benceno y naftaleno que contienen grupos aniónicos tales como compuestos fenólicos y naftólicos, por ejemplo, fenol, naftol, resorcinol y derivados de los mismos, ácidos aromáticos y sus sales, por ejemplo, los ácidos fenílico, fenólico, naftílico y naftólico y sus sales, usualmente ácidos sulfónicos y sulfonatos, por ejemplo ácido bencenosulfónico y sulfonatos, ácido xililensulfónico y sulfonatos, ácido naftalensulfónico y sulfonato, ácido fenolsulfónico y sulfonato. Entre los ejemplos de polímeros aniónicos de crecimiento escalonado adecuados de acuerdo con la invención figuran polímeros de condensación aniónicos basados en benceno y basados en naftaleno, preferiblemente polímeros de condensación basados en ácido naftalenosulfónico y basados en naftalenosulfonato.

Entre los ejemplos de otros polímeros aniónicos de crecimiento escalonado adecuados de acuerdo con la presente invención figuran polímeros de adición, esto es, polímeros obtenidos por polimerización por adición de crecimiento escalonado, por ejemplo, poliuretanos aniónicos que se pueden preparar a partir de una mezcla de monómeros que comprende isocianatos aromáticos y/o alcoholes aromáticos. Entre los ejemplos de isocianatos aromáticos adecuados figuran diisocianatos, por ejemplo, tolueno-2,4- y 2,6-diisocianatos y difenilmetano-4,4'-diisocianato. Entre los ejemplos de alcoholes aromáticos adecuados figuran alcoholes dihidroxílicos, esto es, dioles, por ejemplo bisfenol A, fenildietanolamina, monotereftalato de glicerol y monotereftalato de trimetilolpropano. También se pueden emplear alcoholes aromáticos monohidroxílicos tales como fenol y derivados. La mezcla de monómeros también puede contener isocianatos y/o alcoholes no aromáticos, usualmente diisocianatos y dioles, por ejemplo, cualquiera de los conocidos como útiles en la preparación de poliuretanos. Entre los ejemplos de monómeros que

5 contienen grupos aniónicos figuran los productos de reacción monoéster de trioles, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano y glicerol, con ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, por ejemplo ácido y anhídrido succínico, ácido o anhídrido tereftálico, tales como monosuccinato de glicerol, monotereftalato de glicerol, monosuccinato de trimetilolpropano, monotereftalato de trimetilolpropano, N,N-bis-(hidroxietil)-glicina, ácido di-(hidroximetil)propiónico, ácido N,N-bis-(hidroxietil)-2-aminoetanosulfónico y similares, opcional y usualmente en combinación con reacción con una base tal como hidróxido de un metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, hidróxido sódico, amoniaco o una amina, por ejemplo trietilamina, formando así un contraión de un metal alcalino, alcalinotérreo o de amoniaco.

10 Entre los ejemplos de polímeros aniónicos de crecimiento de cadena adecuados de acuerdo con la invención figuran polímeros de vinílicos de adición obtenidos a partir de una mezcla de monómeros vinílicos o etilénicamente insaturados que comprende al menos un monómero que tiene un grupo aromático y al menos un monómero que tiene un grupo aniónico, usualmente copolimerizado con monómeros no iónicos tales como monómeros de base acrilato y de base acrilamida. Entre los ejemplos aniónicos adecuados figuran ácido (met)acrílico y paravinilfenol (hidroxiestireno).

15 Entre los ejemplos de polisacáridos aniónicos adecuados figuran almidones, gomas de guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, gomas de xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferiblemente almidones, gomas de guar y derivados de celulosa, figurando entre los almidones adecuados los de patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz ceroso y cebada, preferiblemente patata. Los grupos aniónicos del polisacárido puede ser nativos o introducirse mediante tratamiento químico. Los grupos aromáticos del polisacárido se pueden introducir por procedimientos químicos conocidos en la técnica.

20 Entre los polímeros aniónicos aromáticos naturales y sus modificaciones, por ejemplo, polímeros aniónicos aromáticos naturales modificados, de acuerdo con la invención, figuran sustancias polifenólicas naturales que están presentes en la madera y extractos orgánicos de la corteza de algunas especies de madera y sus modificaciones químicas, usualmente modificaciones sulfonadas de los mismos. Los polímeros modificados se pueden obtener por procedimientos químicos tales como, por ejemplo, formación de pulpa con sulfito y por el procedimiento kraft. Entre los ejemplos de polímeros aniónicos adecuados de este tipo figuran polímeros basados en lignina, preferiblemente ligninas sulfonadas, por ejemplo, lignosulfonatos, lignina kraft, lignina kraft sulfonada y extractos de tanino.

25 El peso molecular ponderal medio del polímero aniónico puede variar en un intervalo ancho dependiendo, inter alia, del tipo de polímero usado y usualmente es de como mínimo aproximadamente 500, usualmente superior a aproximadamente 2.000, usualmente y, preferiblemente, superior a aproximadamente 5.000. El límite superior no es crítico; puede ser de aproximadamente 200.000.000, usualmente 150.000.000, adecuadamente 100.000.000 y preferiblemente 10.000.000.

30 El polímero aniónico puede tener un grado de sustitución aniónica ( $DS_A$ ) que varía en un amplio intervalo dependiendo, inter alia, del tipo de polímero usado;  $DS_A$  usualmente es de 0,01 a 2,0, adecuadamente de 0,02 a 1,8 y, preferiblemente, de 0,025 a 1,5; y el grado de sustitución aromática ( $DS_a$ ) puede ser de 0,001 a 1,0, usualmente de 0,01 a 0,8, adecuadamente de 0,02 a 0,7 y, preferiblemente, de 0,025 a 0,5. En el caso de que el polímero aniónico contenga grupos catiónicos, el grado de sustitución catiónica ( $DS_c$ ) puede ser, por ejemplo, de 0 a 0,2, adecuadamente de 0 a 0,1 y, preferiblemente, de 0 a 0,05, teniendo el polímero una carga global aniónica. Usualmente, la densidad de carga aniónica del polímero aniónico está dentro del intervalo de 0,1 a 6,0 mequiv/g de polímero seco, adecuadamente de 0,5 a 5,0 y, preferiblemente, de 1,0 a 4,0.

40 Entre los ejemplos de polímeros aromáticos aniónicos adecuados que se pueden usar de acuerdo con la invención figuran los descritos en las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 4.070.238 y 5.755.930; y las publicaciones de Solicitud de Patente Europea n<sup>os</sup>. WO 95/21295, WO 95/21296, WO 99/87310 y WO 00/49227.

Entre las combinaciones particularmente preferidas de polímeros aniónicos y catiónicos que tienen grupos aromáticos, según se ha definido antes, de acuerdo con la presente invención figuran

45 (i) polisacáridos catiónicos, preferiblemente almidón catiónico, y polímeros aniónicos de crecimiento escalonado, adecuadamente polímeros aniónicos basados en benceno y polímeros de condensación basados en naftaleno y poliuretanos aniónicos, preferiblemente polímeros aniónicos de condensación basados en naftaleno;

(ii) polisacáridos catiónicos, preferiblemente almidón catiónico, y polímeros aromáticos naturales y sus modificaciones, adecuadamente polímeros aniónicos basados en lignina, preferiblemente ligninas sulfonadas;

50 (iii) polímeros catiónicos de crecimiento de cadena, adecuadamente polímeros catiónicos de adición de vinilo, preferiblemente polímeros catiónicos basados en acrilamida, y polímeros aniónicos de crecimiento de cadena, adecuadamente polímeros aniónicos de condensación basados en benceno y basados en naftaleno y poliuretanos aniónicos, preferiblemente polímeros aniónicos de condensación basados en naftaleno, y

(iv) polímeros catiónicos de crecimiento de cadena, adecuadamente polímeros catiónicos de adición de vinilo, preferiblemente polímeros catiónicos basados en acrilamida, y polímeros aniónicos aromáticos naturales y modificaciones de los mismos, adecuadamente polímeros aniónicos basados en lignina, preferiblemente lignina sulfonada.

5 Los polímeros catiónicos y aniónicos de acuerdo con la invención preferiblemente se añaden separadamente a la solución acuosa que contiene fibras celulósicas, o materia prima de suministro, y no como una mezcla que contiene los mencionados polímeros. Preferiblemente, los polímeros catiónicos y aniónicos se añaden a la materia prima de suministro en diferentes puntos. Los polímeros se pueden añadir en cualquier orden. Usualmente se añade primeramente el polímero catiónico a la materia prima de suministro y posteriormente se añade el polímero aniónico, aunque también se puede seguir el orden de adición inverso. Los polímeros se pueden añadir a la materia prima deshidratada en cantidades que pueden variar entre límites amplios dependiendo, inter alia, del tipo de la materia prima de suministro, el contenido de sales, el tipo de sales, el contenido de carga, el tipo de carga, el punto en que se añaden, etc. Generalmente, los polímeros se añaden en una cantidad que da un mejor drenaje y/o retención que el que se obtiene cuando no se añaden y usualmente el polímero catiónico se añade a la materia prima de suministro antes de añadir el polímero aniónico. Usualmente, el polímero catiónico se añade en una cantidad de como mínimo 0,001%, con frecuencia de como mínimo 0,005% en peso, en relación a la materia de suministro seca, mientras que el límite superior usualmente es de 3%, adecuadamente de 2,0% en peso. El polímero aniónico usualmente se añade en una cantidad de como mínimo 0,001%, con frecuencia de como mínimo 0,005% en seco, en relación a la materia de suministro seca, mientras que el límite superior usualmente se de 3% y adecuadamente de 1,5% en peso.

Los polímeros que tienen grupos aromáticos de acuerdo con la invención se pueden usar junto con aditivo(s) adicional(es) que son beneficiosos para el comportamiento global de drenaje y/o retención, constituyendo coadyuvantes de drenaje y retención que comprenden tres o más componentes. Entre los ejemplos de aditivos de este tipo adecuados figuran materiales aniónicos en micropartículas, por ejemplo, partículas basadas en sílice, polímeros orgánicos catiónicos de bajo peso molecular, compuestos de aluminio, polímeros aniónicos de adición de vinilo, y combinaciones de los mismos, incluidos los compuestos y su uso descritos en las publicaciones de Solicitud de Patente Internacional n<sup>os</sup>. WO 99/55964 y WO 99/55965.

Entre los polímeros orgánicos catiónicos de bajo peso molecular (en lo que sigue LMW) que se pueden usar de acuerdo con la invención figuran los que corrientemente se denominan colectores de basura aniónicos (ATC). El polímero orgánico catiónico de (LMW) puede obtenerse de fuentes naturales o sintéticas y preferiblemente es un polímero sintético de LMW. Entre los polímeros orgánicos de este tipo adecuados figuran polímeros orgánicos catiónicos de LMW altamente cargados, tales como poliaminas, poliamidoaminas, polietilaminas, homopolímeros y copolímeros basados en cloruro de dialquilmetilamonio, (met)acrilamidas y (met)acrilatos. En cuanto al peso molecular del polímero orgánico catiónico de esta invención que tiene un grupo aromático, el peso molecular del polímero orgánico catiónico de LMW preferiblemente es bajo; adecuadamente es de como mínimo 2.000 y preferiblemente de como mínimo 10.000. El límite superior del peso molecular usualmente es de aproximadamente 700.000, adecuadamente de aproximadamente 500.000 y, usualmente, de aproximadamente 200.000.

Entre los compuestos de aluminio que se pueden usar de acuerdo con la invención figuran alum, aluminatos, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y compuestos de polialuminio tales como cloruro de polialuminio, sulfatos de polialuminio, compuestos de polialuminio que contienen los dos iones cloruro y sulfato, silicosulfatos de polialuminio, y mezclas de los mismos. Los compuestos de polialuminio pueden contener también otros aniones diferentes del ion cloruro, por ejemplo, aniones del ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácidos orgánicos tales como ácido cítrico y ácido oxálico.

El procedimiento de la invención es aplicable a todos los procedimientos de fabricación de papel y suspensiones celulósicas y es particularmente útil en la fabricación de papel a partir de una materia prima de suministro que tiene una conductividad alta. En tales casos, la conductividad de la materia prima de suministro que ha sido deshidratada sobre mesa de fábrica seca usualmente es de como mínimo 2,0 mS/cm, adecuadamente de como mínimo 3,5 mS/cm. La conductividad se puede medir con un equipo estándar tal como, por ejemplo, un instrumento WTW LF 539, suministrado Christian Bermer. Los valores a los que se ha hecho referencia antes se determinan adecuadamente midiendo la conductividad de la suspensión celulósica que se suministra al cajón de cabecera de la máquina del papel o está presente en él o, alternativamente, midiendo la conductividad del agua blanca obtenida por deshidratación de la suspensión. Niveles de conductividad altos significan contenidos altos de sales (electrolitos) que pueden proceder de los materiales usados para formar la materia prima de suministro, de diversos aditivos añadidos a la materia prima, de agua fresca suministrada al proceso, etc. Además, usualmente el contenido de sales es mayor en los procesos en los que se hace recircular agua blanca extensivamente, lo que puede conducir a una acumulación considerable de sales en el agua circulante.

La presente invención abarca además procedimientos de fabricación de papel en los que recicla o recircula agua blanca extensivamente, esto es, con un alto grado de mantenimiento del agua blanca, por ejemplo, en los que por tonelada de papel seco producido se usan de 0 a 30 toneladas de agua fresca, usualmente menos de 20, adecuadamente menos de 15, preferiblemente menos de 10 y notablemente menos de 5 toneladas de agua fresca por tonelada de papel. El reciclado de agua blanca obtenida en el procedimiento de la invención comprende adecuadamente mezclar el agua blanca con fibras celulósicas y/o cargas opcionales con una suspensión formando una suspensión a deshidratar; preferiblemente comprende mezclar el agua blanca con una suspensión que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales antes de que la suspensión entre en la mesa de fábrica para deshidratación. El agua blanca se puede mezclar con la suspensión antes, entre, simultáneamente o después de introducir los coadyuvantes de drenaje y retención de esta invención. El agua fresca se puede introducir en el procedimiento en cualquier etapa; por ejemplo, se puede mezclar con fibras celulósicas con el fin de formar una suspensión, y se puede mezclar con una suspensión espesa que contiene fibras celulósicas para diluirla formando una suspensión ligera a deshidratar antes, simultáneamente o después de mezclar la suspensión con agua blanca.

Se pueden usar, obviamente, otros aditivos que son convencionales en la fabricación de papel en combinación con los polímeros de acuerdo con la invención, tales como, por ejemplo, agentes de resistencia en seco, agentes de resistencia en húmedo, agentes abrillantadores ópticos, agentes de encolado como agentes de encolado basados en colofonia y agentes de encolado reactivos frente a la celulosa, por ejemplo, dímeros de alquil y alquencil ceteno, multímeros de alquil alquencil ceteno, y anhídridos succínicos, etc. La suspensión, o materia prima de suministro, puede contener también cargas minerales de tipo convencional tales como, por ejemplo, caolín, arcilla de China, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos cálcicos naturales y sintéticos tales como creta, mármol molido y carbonato cálcico precipitado.

El procedimiento de esta invención se usa para la producción de papel. El término "papel", tal como se usa aquí, obviamente incluye no sólo papel y su producción, sino también otros productos celulósicos que contienen fibras en forma de hoja o de red, tales como, por ejemplo, cartón y papel acartonado, y su producción. El procedimiento se puede usar en la producción de papel de diferentes tipos de suspensiones de fibras que contienen celulosa y las suspensiones deberían contener adecuadamente al menos 25% en peso y, preferiblemente, al menos 50% en peso de tales fibras, sobre la base de sustancia seca. La suspensión puede estar basada en fibras de pulpa química, tal como pulpas de sulfato, sulfito y de disolventes orgánicos, pulpas mecánicas tales como pulpa termomecánica, pulpa quimiotermomecánica, pulpa de refino y pulpa de madera molida, tanto de madera dura como de madera blanda, y también puede estar basada en fibras recicladas, opcionalmente de pulpas destintadas, y mezclas de las mismas.

La invención se ilustra más con los Ejemplos siguientes, que no tienen finalidad limitativa. Las partes y porcentajes son en peso, a no ser que se indique lo contrario.

#### **Ejemplo 1**

Los polímeros catiónicos usados en los ensayos se compraron en el mercado o se prepararon por procedimientos generalmente conocidos. Los polisacáridos catiónicos usados en los ensayos se prepararon haciendo reaccionar almidón de patata nativo con un agente de cuaternización de acuerdo con el procedimiento general descrito en los documentos EP-A-0 189 935 y WO 99/55964. Los polímeros catiónicos usados en los ensayos, denominados aquí colectivamente en lo que sigue también polímeros catiónicos C<sub>1-3</sub> de acuerdo con la invención y C1-ref.C3-ref de finalidad comparativa fueron los siguientes:

C1 Almidón catiónico obtenido por cuaternización de almidón de patata nativo con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropildimetilbencilamonio a 0,5%N.

C2 Almidón catiónico obtenido por cuaternización de almidón de patata nativo con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropildimetilbencilamonio a 0,7%N.

C3 Polímero de adición de vinilo preparado por polimerización de acrilamida (90% en moles) y cloruro de acriloxidimetilbencilamonio (10% en moles) de peso molecular de aproximadamente 6.000.000.

C1-ref. Almidón catiónico obtenido por cuaternización de almidón de patata nativo con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio a 0,8% N.

C2-ref, Almidón catiónico obtenido por cuaternización de almidón de patata nativo con cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio a 0,5% N.

C3-ref. Polímero de adición de vinilo preparado por polimerización de acrilamida (90% en moles) y cloruro de acriloxidimetilbencilamonio (10% en moles) de peso molecular de aproximadamente 6.000.000.



Los polímeros aniónicos usados en los ensayos se compraron en el mercado o se prepararon por procedimientos generalmente conocidos. Los polímeros aniónicos usados en los ensayos, a los que se hace referencia seguidamente también como polímero aniónico A1 a A8 de acuerdo con la invención y A1-ref a A2-ref cuya finalidad es de comparación fueron los siguientes:

- 5 A1 Policondensado aniónico de tipo formaldehído con naftalenosulfonato, de un peso molecular de aproximadamente 20.000.
- A2 Policondensado aniónico de tipo formaldehído con naftalenosulfonato, de un peso molecular de aproximadamente 110.000.
- 10 A3 Policondensado aniónico de tipo formaldehído con naftalenosulfonato, de un peso molecular de aproximadamente 40.000.
- A4 Policondensado aniónico de tipo formaldehído con naftalenosulfonato, de un peso molecular de aproximadamente 210.000.
- 15 A5 Poliuretano aniónico obtenido haciendo reaccionar monoestearato de glicerol con toluenodisocianato para formar un prepolímero que contiene grupos isocianato terminales que luego reaccionan con ácido trimetilolpropiónico.
- A6 Poliuretano aniónico obtenido haciendo reaccionar fenildietanolamina con toluenodisocianato para formar un prepolímero que contiene grupos isocianato terminales que luego reaccionan con ácido trimetilolpropiónico y N-metildietanolamina.
- A7 Lignina kraft sulfonada aniónica.
- 20 A8 Lignosulfonato aniónico.
- A1-ref Policondensado aniónico de melamina-formaldehído-sulfonato.
- A2-ref Polímero inorgánico aniónico de condensación de ácido silícico en forma de partículas coloidales de sílice con un tamaño de partícula de 5 nm.
- 25 Estaba disponible en el mercado, y era producible por procedimientos generalmente conocidos, un polímero orgánico catiónico de bajo peso molecular, denominado también ATC, que se usó en algunos de los ensayos. El ATC era lo siguiente:
- AT Copolímero catiónico de dimetilamina, epiclorhidrina y etilendiamina, de un peso molecular de aproximadamente 50.000

Todos los polímeros se usaron en forma de soluciones acuosas diluidas de polímero.

### 30 **Ejemplo 2**

El comportamiento de drenaje se evaluó con un Analizador Dinámico de Drenaje (DDA) adquirible en Akribi, Suecia, que mide el tiempo de drenaje de un volumen dado de materia prima de suministro a través de una mesa de fábrica opuesta al lado en el que está presente la materia prima de suministro.

- 35 Se preparó una materia prima patrón de un suministro con 56% en peso de pulpa TMP/SWG (80/20) blanqueada con peróxido, 14% en peso de pulpa blanqueada de sulfato de abedul/pino (60/40) refinada a 200° CSF y 30% en peso de arcilla de China. A la materia prima preparada se añadieron 25 g/l de una fracción coloidal, agua de blanqueo de una papelera. El volumen de la materia prima era de 800 ml y el pH de aproximadamente 7. Se añadió cloruro cálcico para ajustar la conductividad a 0,5 mS/cm. La materia prima así preparada se denominó materia prima patrón. A ella se añadieron cantidades adicionales de cloruro cálcico con el fin de preparar una muestra de
- 40 conductividad media (2,0 mS/cm) y una muestra de conductividad alta (5,0 mS/cm).

- La materia prima de suministro preparada se agitó en un frasco con deflectores a 1500 rpm a lo largo del ensayo y la adición de productos químicos se hizo como sigue: (i) adición de polímero catiónico a la materia prima después de agitarla durante 30 s, (ii) adición de polímero aniónico a la materia prima y seguidamente agitación durante 15 s, (iii) drenaje de la materia prima mientras que se registraba automáticamente el tiempo de drenaje. En el caso de
- 45 que se usara, se añadió el ATC y seguidamente se agitó durante 30 s antes de (i) añadir polímero catiónico y (ii) añadir polímero aniónico de acuerdo con el procedimiento anterior.

La Tabla 1 muestra el efecto de deshidratación (drenaje) para varias dosificaciones del polímero catiónico C1,

calculadas como polímero seco sobre sistema de materia prima seca, y varias dosificaciones de los polímeros aniónicos A1-ref, A1 y A2, calculadas como polímero seco sobre sistema de materia prima seca. La materia prima patrón se uso en los Ensayos n<sup>os</sup>. 1-5 y la materia prima de alta conductividad se usó en los Ensayos n<sup>os</sup>. 6-9.

**Tabla 1**

Ensayo n <sup>o</sup>	C1 Dosis, kg/t	A Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación, s		
			A1-ref	A1	A2
1	30	0	19,0	19,0	19,0
2	30	0,5	17,5	17,0	15,5
3	30	1,0	14,6	12,6	12,1
4	30	2,0	12,8	9,0	8,4
5	30	3,0	9,8	8,7	7,2
6	20	0	26,4	26,4	26,4
7	20	2,0	21,5	15,7	15,6
8	20	3,0	17,6	14,6	13,7
9	20	4,0	15,7	14,5	13,4

5

**Ejemplo 3**

Se evaluó la retención de primera pasada con un nefelómetro midiendo la turbidez del filtrado de un Analizador Dinámico de Drenaje (DDA), el agua blanca, obtenida por drenaje de la materia prima obtenida en el Ejemplo 2. Los resultados se dan en la Tabla 2.

10

**Tabla 2**

Ensayo n <sup>o</sup>	C1 Dosis, kg/t	A Dosis, kg/t	Turbidez, NTU		
			A1-ref	A1	A2
1	30	0,5	56	49	55
2	30	1,0	55	50	50
3	30	2,0	52	47	48
4	30	3,0	50	43	45

**Ejemplo 4**

Se evaluó el comportamiento de drenaje usando los polímeros catiónicos y aniónicos de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima patrón y el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

15

**Tabla 3**

Ensayo nº.	C1 Dosis, kg/t	A Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación, s		
			A1	A3	A4
1	0	0	18,0	18,0	18,0
2	20	0	12,5	12,5	12,5
3	20	1,0	10,9	10,0	10,2
4	20	2,0	10,3	9,0	8,9
5	20	4,0	10,0	8,7	8,0

**Ejemplo 5**

5 Se evaluó el comportamiento de drenaje usando los polímeros catiónicos y aniónicos de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima de conductividad media y el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4**

Ensayo nº.	C Dosis, kg/t	A1 Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación, s		
			C1-ref	C1	C2
1	10	0	13,8	14,6	11,5
2	10	0,78	12,6	10,6	7,4
3	10	1,5	12,8	9,5	6,6
4	10	3,0	14,1	10,1	7,2

**Ejemplo 6**

10 Se evaluó el comportamiento de drenaje usando los polímeros catiónicos y aniónicos de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima de conductividad alta y el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5**

Ensayo nº.	C Dosis, kg/t	A1 Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación, s		
			A2-ref	A5	A6
1	20	0	31,8	31,8	31,8
2	20	1,0	31,0	27,5	28,8
3	20	2,0	28,0	22,0	24,4
4	20	4,0	23,8	16,5	19,5
5	20	6,0	23,0	14,0	18,3

**Ejemplo 7**

Se evaluó el comportamiento de drenaje usando los polímeros catiónicos y aniónicos de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima de conductividad alta y el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5

**Tabla 6**

Ensayo nº.	C3 Dosis, kg/t	A Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación, s	
			A5	A6
1	2	0	15,8	15,8
2	2	0,25	13,8	13,3
3	2	0,5	13,2	12,9
4	2	0,75	13,4	13,1
5	2	1,0	13,5	13,3

**Ejemplo 8**

Se evaluó el comportamiento de drenaje usando los polímeros catiónicos y aniónicos de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima de conductividad patrón y los procedimientos de acuerdo con los Ejemplos 2 y 3. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

10

**Tabla 7**

Ensayo nº.	C Dosis, kg/t	A7 Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación/Turbidez, s/NTU	
			C2-ref	C1
1	25	0	22,0/49	23,4/43
2	25	2	22,1/50	16,3/40
3	25	4	21,2/46	14,3/40

**Ejemplo 9**

Se evaluó el comportamiento de drenaje usando los polímeros catiónicos y aniónicos y el ATC de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima de conductividad media y el procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

15

**Tabla 8**

Ensayo nº.	ATC Dosis, kg/t	C Dosis, kg/t	A7 Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación, s	
				C3-ref	C3
1	3	3	1	20,8	11,0
2	3	3	1.5	17,9	9,3
3	3	3	2	14,7	7,9

**Ejemplo 10**

Se evaluó el comportamiento de drenaje y retención usando los polímeros catiónicos y aniónicos y el ATC de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima de conductividad media y los procedimientos de acuerdo con los Ejemplos 2 y 3. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

5

**Tabla 9**

Ensayo n°.	ATC Dosis, kg/t	C Dosis, kg/t	A8 Dosis, kg/t	Tiempo de deshidratación/ Turbidez, s/NTU	
				C3-ref	C3
1	3	3	2	21,4/49	11,1/40
2	3	3	3	17,4/46	9,3/40
3	3	3	4	15,6/48	8,9/45

**Ejemplo 11**

10 Se evaluó el comportamiento de drenaje usando los polímeros catiónicos y aniónicos de acuerdo con el Ejemplo 1 y la materia prima de conductividad patrón y los procedimientos de acuerdo con el Ejemplo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10**

Ensayo n°.	C Dosis, kg/t	A8 Dosis, kg/t	Tiempo de deshidrtación/Turbidez, s/NTU	
			C2-ref	C1
1	25	1	23,0/47	20,8/44
2	25	2	22,6/50	19,0/43
3	25	4	22,8/49	18,8/45
4	25	6	22,6/49	16,3/40
5	25	8	22,1/50	15,5/42

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, que comprende añadir separadamente a la suspensión un polímero orgánico catiónico que tiene uno o varios compuestos aromáticos, polímero catiónico que es un polisacárido catiónico; y un polímero aniónico que tiene uno o varios grupos aromáticos, polímero aniónico que se selecciona entre polímeros de crecimiento escalonado, polisacáridos y polímeros aromáticos naturales y modificaciones de los mismos, formando y drenando la suspensión sobre una mesa de fábrica, con la condición de que, si el polímero aniónico es un polímero de crecimiento escalonado, no sea un polímero aniónico de condensación de melanina-ácido sulfónico.
- 10 2. Procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, que comprende añadir separadamente a la suspensión un polímero orgánico catiónico que tiene uno o varios compuestos aromáticos, polímero catiónico que es un polisacárido catiónico, y un polímero aniónico que tiene uno o varios grupos aromáticos, formando y drenando la suspensión sobre una mesa de fábrica, con la condición de que el polímero aniónico no sea un polímero aniónico de poliestireno sulfonato o un polímero de condensación de melanina-ácido sulfónico.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero aniónico se selecciona entre condensados de un aldehído, poliuretanos aniónicos y polímeros aromáticos naturales y modificaciones de los mismos.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero aniónico se selecciona entre condensados de un aldehído y compuestos basados en naftaleno, poliuretanos aniónicos que se preparan a partir de una mezcla que comprende isocianatos aromáticos y/o alcoholes aromáticos, y polímeros basados en lignina.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero aniónico se selecciona entre polímeros de crecimiento escalonado que son polímeros de condensación basados en benceno o basados en naftaleno.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el polímero aniónico se prepara a partir de uno o varios compuestos aromáticos seleccionados entre fenilo, fenol, naftaleno, naftol y derivados y mezclas de los mismos.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el polímero aniónico se selecciona entre extractos de tanino, ligninas sulfonadas, ácido bencenosulfónico, bencenosulfonato, ácido xilensulfónico, xilensulfonato, ácido naftalensulfónico, naftalenosulfonato, ácido fenolsulfónico, fenolsulfonato y mezclas de los mismos.
- 40 8. Procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y cargas opcionales, que comprende añadir separadamente a la suspensión un polímero orgánico catiónico que tiene uno o varios compuestos aromáticos, y un polímero aniónico que tiene uno o varios grupos aromáticos, polímero aniónico que se selecciona entre poliuretanos aromáticos, polisacáridos aniónicos y polímeros aromáticos aniónicos naturales y modificaciones de los mismos, formando y drenando la suspensión sobre una mesa de fábrica, con la condición de que el polímero aniónico no sea un polímero poliestirenosulfonato aniónico o un polímero aniónico de condensación de melanina-ácido sulfónico.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el polímero catiónico es almidón catiónico.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero catiónico es un polímero de adición de vinilo.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el polímero catiónico es un polímero basado en acrilamida.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero catiónico tiene un espesor molecular ponderal medio superior a aproximadamente 1.000.000.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero catiónico tiene un grupo bencilo.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, y de 8 a 13, caracterizado porque el polímero aniónico se selecciona entre poliuretanos aniónicos y polímeros aromáticos aniónicos naturales y

modificaciones de los mismos.

15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, y de 8 a 14, caracterizado porque el polímero aniónico se selecciona entre poliuretanos aniónicos que se preparan a partir de una mezcla que comprende isocianatos aromáticos y/o alcoholes aromáticos, y polímeros basados en lignina.
- 5 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el polímero aniónico es poliuretano aniónico.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque el poliuretano aniónico se prepara a partir de una mezcla de monómeros que comprende isocianatos aromáticos y/o alcoholes aromáticos.
- 10 18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 8, caracterizado porque el polímero aniónico es un polímero basado en lignina.
19. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero aniónico es un polímero de condensación de formaldehído-naftalenosulfonato.
20. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero aniónico tiene un peso molecular ponderal medio en el intervalo de 500 a 1.000.000.
- 15 21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero catiónico se añade en una cantidad de 0,005 a 2% en peso en relación a la suspensión seca.
22. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el polímero aniónico se añade en una cantidad de 0,005 a 1,5% en peso en relación a la suspensión seca.
- 20 23. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque además comprende añadir a la suspensión un polímero orgánico catiónico de bajo peso molecular.
24. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque además comprende añadir un material aniónico en micropartículas seleccionado entre el grupo constituido por partículas basadas en sílice y arcillas de tipo esmectita.
- 25 25. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la suspensión tiene una conductividad de como mínimo 2,0 mS/cm.
26. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque además comprende reciclar el agua blanca e introducir de 0 a 30 toneladas de agua fresca por tonelada de papel producido.