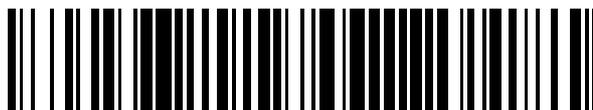


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 817**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01)
D21H 17/42 (2006.01)
D21H 21/10 (2006.01)
D21H 23/76 (2006.01)
D21H 17/68 (2006.01)
D21H 23/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2006 E 06733460 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 1882062**

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

30 Prioridad:

16.05.2005 EP 05104066

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

29.04.2014

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)
P.O. BOX 9300
6800 SB Arnhem , NL**

72 Inventor/es:

**NYANDER, JOHAN y
SOLHAGE, FREDRIK**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 457 817 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

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel y a una composición que comprende componentes aniónicos que es adecuada para usarse como aditivo en la fabricación de papel. De manera más específica, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel que comprende añadir un primer, un segundo y un tercero componentes aniónicos a una suspensión celulósica después de todos los puntos de alto cizallamiento y deshidratar la suspensión obtenida para obtener papel.

Antecedentes de la invención

- 10 En la técnica de la fabricación de papel, se alimenta una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas y materiales de relleno o cargas y aditivos opcionales, a través de bombas, tamices y limpiadores, que someten el material a grandes fuerzas de cizalladura a una caja de entrada que expulsa la suspensión sobre una tela metálica conformadora. El agua se drena de la suspensión a través de la tela metálica conformadora de tal modo que se forma una red húmeda de papel sobre la tela metálica y la red se deshidrata luego y se seca en la sección de secado de la máquina de papel. De manera convencional se introducen adyuvantes para el drenaje y la retención en diferentes puntos del flujo de la suspensión con el fin de facilitar el drenaje y aumentar la adsorción de las partículas finas como fibras finas, cargas y aditivos sobre las fibras de celulosa de tal modo que queden retenidas junto con las fibras sobre la tela metálica. Ejemplos de productos adyuvantes para el drenaje y la retención usados convencionalmente son polímeros orgánicos, materiales inorgánicos y combinaciones suyas.
- 20 El documento de la patente WO 98/56715 describe microgeles de poli-silicato acuosos, su preparación y su uso en la fabricación de papel y la purificación de agua. Los microgeles de poli-silicato pueden contener compuestos adicionales, por ejemplo polímeros que contienen grupos de ácido carboxílico y ácido sulfónico, como ácido poliacrílico.
- 25 El documento de la patente WO 00/006490 describe nanocompuestos aniónicos para usarlos como adyuvantes para drenaje y retención en la fabricación de papel, preparados añadiendo un polielectrolito aniónico a una disolución de silicato de sodio y combinando luego la disolución de silicato de sodio y de polielectrolito con ácido silícico.
- 30 El documento de la patente de Estados Unidos número 6.103.065 describe un método para mejorar la retención y el drenaje de pastas papeleras que comprende las etapas de añadir al menos un polímero catiónico de alta densidad de carga de peso molecular de 100.000 a 2.000.000 a dicha pasta después del último punto de alta cizalladura; añadir al menos un polímero que tiene un peso molecular mayor de 2.000.000 y añadir una arcilla bentonita hinchable.
- 35 El documento de la patente WO 01/34910 describe un procedimiento para fabricar papel o cartón en el cual se flocula una suspensión celulósica mediante la adición de un polímero sustancialmente soluble en agua escogido entre: (a) un polisacárido o (b) un polímero sintético con una viscosidad intrínseca de al menos 4 dl/g y luego se reflocula mediante la adición posterior de un sistema de refloculación que comprende (i) un material silíceo y (ii) un polímero aniónico sustancialmente soluble en agua. Preferentemente, el polímero sustancialmente soluble en agua se mezcla con la suspensión celulósica provocando la floculación y la suspensión floculada se somete luego a cizallamiento, por ejemplo haciéndola pasar a través de una o más etapas de cizallamiento. Preferentemente, el agente refloculante polimérico soluble en agua se añade tarde en el proceso, preferentemente después del último punto de alto cizallamiento, por ejemplo después del tamiz centrífugo. Se reivindica que el proceso proporciona mejoras en la retención y el drenaje.
- 40 El documento de la patente WO 02/33171 describe un procedimiento para fabricar papel o cartón en el cual se flocula una suspensión celulósica utilizando un sistema floculante que comprende un material silíceo y micropartículas orgánicas que tienen un diámetro de partícula no hinchada de menos de 750 µm.
- 45 El documento de la patente WO 02/101145 describe una composición acuosa que comprende partículas poliméricas orgánicas aniónicas y partículas a base de sílice aniónicas coloidales; las partículas poliméricas orgánicas aniónicas se pueden obtener polimerizando uno o más monómeros insaturados etilénicamente con uno o más agentes de ramificación polifuncionales y/o agentes de reticulación polifuncionales. La composición se usa como agente floculante en la deshidratación de tierras suspendidas, en el tratamiento de agua, aguas residuales y lodos acuosos y como adyuvante para retención y drenaje en la producción de papel.
- 50 Sería ventajoso ser capaz de proporcionar un procedimiento de fabricación de papel con mejoras adicionales en drenaje, retención y formación.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir papel que comprende:

- (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas;
- (ii) añadir a la suspensión después del último punto de alto cizallamiento:

- 5 (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
 - (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua que tiene un tamaño de partícula no hinchada menor de 1000 nm y
 - (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico; y
- (iii) deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.

10 La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir papel que comprende:

- (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas;
- (ii) añadir a la suspensión después del último punto de alto cizallamiento:

- (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
- 15 (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua; y
- (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico que comprende un polímero aniónico a base de sílice que comprende

- (i) partículas a base de sílice aniónicas agregadas o
- 20 (ii) partículas a base de sílice que tienen un área superficial específica dentro del intervalo de 100 a 1700 m²/g; y

(iii) deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.

La presente invención se refiere además a una composición adyuvante de drenaje y retención que comprende:

- (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
- 25 (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua que tiene un tamaño de partícula no hinchada menor de 1000 nm y
- (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico;

de forma que el primer, el segundo y el tercer componentes aniónicos están presentes en un contenido de materia seca de 0,01 a 50 % en peso.

La presente invención se refiere además a una composición adyuvante de drenaje y retención que comprende:

- 30 (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
- (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua; y
- (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico que comprende un polímero aniónico a base de sílice que comprende

- 35 (i) partículas a base de sílice aniónicas agregadas o
- (ii) partículas a base de sílice que tienen un área superficial específica dentro del intervalo de 100 a 1700 m²/g;

de forma que el primer, el segundo y el tercer componentes aniónicos están presentes en un contenido de materia seca de 0,01 a 50 % en peso.

40 La presente invención se refiere además al uso de la composición como agente floculante en la producción de pasta de papel y de papel y para la purificación de agua.

Descripción detallada de la invención.

Según la presente invención, se ha encontrado que se puede mejorar la retención y el drenaje sin ninguna deficiencia significativa de formación o incluso con mejoras en la formación de papel, mediante un procedimiento que comprende añadir tres componentes aniónicos diferentes, es decir un primer componente, un segundo componente y un tercer componente aniónico, a una suspensión celulósica acuosa después del último punto de alto cizallamiento. Preferentemente, después de la adición de los componentes aniónicos primero, segundo y tercero, la suspensión celulósica obtenida se alimenta a una caja de entrada y se propulsa sobre una tela metálica en la que se deshidrata para formar papel. Preferentemente, la suspensión celulósica se trata previamente mediante la adición de un material catiónico antes de añadir los componentes aniónicos primero, segundo y tercero.

La presente invención proporciona mejoras en el drenaje y la retención en la producción de papel a partir de cualquier tipo de suspensión celulósica, en particular a partir de suspensiones que contienen pasta de papel reciclada o mecánica y materiales que tienen altos contenidos de sales (alta conductividad) y sustancias coloidales y en procesos de producción de papel con un alto grado de cierre de agua blanca, es decir con un reciclado amplio de agua blanca y con un aporte de agua limpia limitado. De este modo, la presente invención hace posible aumentar la velocidad de la máquina de papel y utilizar dosis más bajas de polímeros para producir los efectos correspondientes de drenaje y/o retención, lo que conduce así a un proceso mejorado de fabricación de papel y a ventajas económicas.

Primer componente aniónico

El primer componente aniónico según la invención es un polímero orgánico aniónico soluble en agua. Ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos solubles en agua son polisacáridos aniónicos y polímeros orgánicos sintéticos aniónicos, preferentemente polímeros orgánicos sintéticos aniónicos. Ejemplos de polímeros orgánicos sintéticos aniónicos solubles en agua adecuados son polímeros de condensación aromáticos aniónicos y polímeros de adición vinílicos aniónicos. Preferentemente, el polímero orgánico aniónico soluble en agua es sustancialmente lineal.

Entre los ejemplos de polisacáridos aniónicos solubles en agua aniónicos están almidones aniónicos, gomas guar, derivados de celulosa, quitinas, glicanos, glucanos, gomas xantana, pectinas, mananos, dextrinas; preferentemente, almidones, gomas guar y derivados de celulosa. Ejemplos de almidones adecuados son los de patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz ceroso ("waxy maize") y cebada; preferentemente, de patata.

Ejemplos de polímeros de condensación aromáticos aniónicos solubles en agua adecuados son polímeros de condensación a base de benceno y base de naftaleno, preferentemente polímeros de condensación a base de naftaleno y ácido sulfónico y naftaleno y sulfonatos.

Entre los ejemplos de polímeros orgánicos sintéticos aniónicos solubles en agua adecuados se incluyen: polímeros de adición vinílicos aniónicos obtenidos por polimerización de un monómero aniónico o potencialmente aniónico etilénicamente insaturado soluble en agua o, preferentemente, una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados solubles en agua. El término "monómero potencialmente aniónico", tal y como se usa en este documento, se refiere a un monómero que lleva un grupo potencialmente ionizable que se hace aniónico cuando se incluye en un polímero en la aplicación a la suspensión celulósica. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos adecuados son ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente y sus sales y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, los ácidos acrílico o metacrílico y sus sales, adecuadamente acrilato o metacrilato de sodio; ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, acrilato o metacrilato de sulfoetilo; ácido vinilsulfónico y sus sales, estirenosulfonatos y paravinilfenol(hidroxiestireno) y sus sales. Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo en ausencia o sustancialmente en ausencia de agente de reticulación, formando de este modo polímeros orgánicos sintéticos aniónicos sustancialmente lineales.

La mezcla de monómeros puede contener uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados solubles en agua. Ejemplos de monómeros no iónicos copolimerizables adecuados son acrilamida y monómeros de base acrilamida, por ejemplo metilacrilamida; N-alquilacrilamidas o N-alquilmetacrilamidas, por ejemplo, N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-n-propil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-n-butyl(met)acrilamida, N-t-butyl(met)acrilamida) y N-isobutyl(met)acrilamida; N-alcóxialquil(met)acrilamidas, por ejemplo, N-n-butoximetil(met)acrilamida y N-isobutoximetil(met)acrilamida; N,N-dialquil(met)acrilamidas, por ejemplo, N,N-dimetil(met)acrilamida; dialquilaminoalquil(met)acrilamidas; monómeros a base de acrilato como dialquilaminoalquil(met)acrilatos y aminas vinílicas. La mezcla de monómeros puede contener también uno o más monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua, preferentemente en cantidades menores, si están presentes. El término "monómero potencialmente catiónico", tal y como se usa en este documento, se refiere a un monómero que lleva un grupo potencialmente ionizable que se hace catiónico cuando se incluye en un polímero en la aplicación a la suspensión celulósica. Ejemplos de monómeros catiónicos adecuados son los representados por la fórmula estructural general (I) mencionada más adelante y haluros de dialildialquilamonio, por ejemplo, cloruro de dialildimetilamonio. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos son acrilamida o metacrilamida y ejemplos de primeros componentes aniónicos preferidos son los polímeros aniónicos a base de acrilamida.

El primer componente aniónico según la invención puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 2.000 y de manera adecuada al menos 10.000. Para los polímeros de condensación aromática aniónicos, el peso molecular promedio en peso es usualmente al menos de aproximadamente 2.000 y adecuadamente de al menos 10.000. Para los polímeros de adición vinílicos aniónicos, el peso molecular promedio en peso es usualmente al menos 500.000, de manera adecuada al menos aproximadamente 1 millón, preferentemente al menos aproximadamente 2 millones y más preferentemente al menos aproximadamente 5 millones. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 300 millones, usualmente 50 millones y de manera adecuada 30 millones.

El primer componente aniónico según la invención usualmente tiene una densidad de carga menor de aproximadamente 10 meq/g, de manera adecuada menor de aproximadamente 6 meq/g, preferentemente menor de aproximadamente 4 meq/g y más preferentemente menor de 2 meq/g. De manera adecuada, la densidad de carga está comprendida en el intervalo de 0,5 a 10,9 meq/g y preferentemente, de 1,0 a 4,0 meq/g.

Segundo componente aniónico

El segundo componente aniónico según la invención es un polímero orgánico aniónico que se puede dispersar en agua o ramificado. Preferentemente, el segundo componente aniónico es un polímero orgánico aniónico sintético. Ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos adecuados que se pueden dispersar en agua son polímeros orgánicos aniónicos reticulados y polímeros orgánicos aniónicos insolubles en agua no reticulados. Ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos reticulados adecuados son polímeros orgánicos aniónicos solubles en agua.

Entre los ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos que se puede dispersar en agua y ramificados adecuados se incluyen los polímeros ramificados y reticulados obtenidos mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados y, opcionalmente, uno o más monómeros etilénicamente insaturados distintos, en presencia de uno o más agentes reticulantes polifuncionales. Preferentemente, los monómeros etilénicamente insaturados son solubles en agua. La presencia de un agente reticulante polifuncional en la mezcla de monómeros hace posible la preparación de polímeros ramificados, polímeros ligeramente reticulados y polímeros altamente reticulados que se pueden dispersar en agua.

Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos son ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, cualquiera de los mencionados previamente en este texto. Ejemplos de agentes de reticulado polifuncionales adecuados son compuestos que tienen al menos dos enlaces insaturados etilénicamente, por ejemplo, N-N-metilen-bis(met)acrilamida, di(met)acrilato de polietilenglicol, N-vinil(met)acrilamida, divinilbenceno, sales de trialilamonio y N-metilalil(met)acrilamida; compuestos que tienen un enlace insaturado etilénicamente y un grupo reactivo, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo, acroleína y metilol(met)acrilamida; y compuestos que tienen al menos dos grupos reactivos, por ejemplo, dialdehídos como glioxal, compuestos diepoxi y epíclorhidrina.

La mezcla de monómeros puede contener uno o más monómeros no iónicos insaturados etilénicamente solubles en agua. Ejemplos de monómeros no iónicos copolimerizables adecuados son acrilamida y los monómeros no iónicos a base de acrilamida y a base de acrilato mencionados previamente en el texto y vinil-aminas. La mezcla de monómeros puede contener también uno o más monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua, preferentemente en cantidades menores, si están presentes. Ejemplos de monómeros catiónicos copolimerizables adecuados son los monómeros representados por la estructura general anteriormente presentada de fórmula (I) y los haluros de dialildialquilamonio, por ejemplo, el cloruro de dialildimetilamonio.

Los polímeros orgánicos aniónicos ramificados y que se pueden dispersar en agua se pueden preparar utilizando al menos 4 partes molares por millón de agente de reticulado polifuncional sobre la base de monómero presente en la mezcla de monómeros o sobre la base de las unidades de monómero presentes en el polímero, preferentemente de 4 a aproximadamente 6.000 partes molares por millón, siendo lo más preferible de 20 a 4.000.

Ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos ramificados o que se pueden dispersar en agua preferidos son los polímeros a base de acrilamida aniónicos ramificados y que se pueden dispersar en agua.

Ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos insolubles en agua no reticulados adecuados son los polímeros obtenidos mediante polimerización de una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros insolubles en agua, uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados y, opcionalmente, uno o más monómeros etilénicamente insaturados distintos. Ejemplos de monómeros insolubles en agua adecuados son monómeros de estireno y a base de estireno, y alquenos, por ejemplo etileno, propileno, butileno, etc. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos adecuados son ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, cualquiera de los mencionados previamente en este texto.

Los polímeros orgánicos aniónicos adecuados que se pueden dispersar en agua tienen un tamaño de partícula no hinchada de menos de aproximadamente 1.500 nm de diámetro, de manera adecuada menos de aproximadamente

1.000 nm y preferentemente menos de aproximadamente 950 nm. Ejemplos de polímeros orgánicos aniónicos ramificados y que se pueden dispersar en agua adecuados son los descritos en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.167.766, que se incorpora de este modo como referencia en este documento.

Tercer componente aniónico

5 El tercer componente aniónico según la invención es un material silíceo aniónico. Ejemplos de materiales silíceos aniónicos adecuados son polímeros inorgánicos aniónicos a base de ácido silícico y silicatos, por ejemplo, polímeros aniónicos a base de sílice, y arcillas de tipo esmectita, preferentemente polímeros aniónicos a base de ácido silícico o silicatos.

10 Los polímeros aniónicos a base de sílice adecuados se pueden preparar por polimerización por condensación de compuestos silíceos, por ejemplo, ácidos silícicos y silicatos, que pueden ser homopolimerizados o copolimerizados. Preferentemente, los polímeros aniónicos a base de sílice comprenden partículas aniónicas a base de sílice que tienen un tamaño de partícula en el intervalo coloidal. Habitualmente, las partículas aniónicas a base de sílice se proporcionan en forma de dispersiones coloidales acuosas, los denominados soles acuosos. Los soles a base de sílice se pueden modificar y pueden contener otros elementos, por ejemplo aluminio, boro, nitrógeno, zirconio, galio y titanio, que pueden estar presentes en la fase acuosa y/o en las partículas a base de sílice. Ejemplos de partículas aniónicas a base de sílice adecuadas son ácidos polisilícicos, microgeles de ácidos polisilícicos, polisilicatos, microgeles de polisilicatos, sílice coloidal, sílice coloidal modificada con aluminio, polialuminosilicatos, microgeles de polialuminosilicatos, poliborosilicatos, etc. Ejemplos de partículas aniónicas a base de sílice adecuadas son las descritas en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.388.150, 4.927.498, 4.954.220, 4.961.825, 4.980.025, 5.127.994, 5.176.891, 5.368.833, 5.447.604, 5.470.435, 5.543.014, 5.571.494, 5.573.674, 5.584.966, 5.603.805, 5.688.482 y 5.707.493, que se incorporan de este modo como referencias a este documento.

15 Ejemplos de partículas aniónicas a base de sílice adecuadas son las que tienen un tamaño de partícula promedio por debajo de aproximadamente 100 nm, preferentemente por debajo de aproximadamente 20 nm y más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 10 nm. Como es convencional en la química de la sílice, el tamaño de partícula se refiere al tamaño promedio de las partículas primarias, que pueden ser agregadas o no agregadas. Preferentemente, el polímero aniónico a base de sílice comprende partículas aniónicas a base de sílice agregadas. El área superficial específica de las partículas a base de sílice es, de forma adecuada, de al menos 50 m²/g y preferentemente al menos 100 m²/g. Generalmente, el área superficial específica puede ser de hasta aproximadamente 1700 m²/g y preferentemente hasta 1000 m²/g. El área superficial específica se mide por medio de valoración o titulación con NaOH como describe G.W. Sears en Analytical Chemistry, 28 (1956): 12, 1981-1983 y en el documento de la patente de Estados Unidos número 5.176.891, después de eliminar adecuadamente cualquier compuesto presente en la muestra que pueda perturbar la validación, como sustancias que contengan boro o aluminio, o ajustar el resultado de la valoración teniendo en cuenta su presencia. De este modo, el área dada representa el área superficial específica promedio de las partículas.

25 En una realización preferida de la invención, las partículas aniónicas a base de sílice tienen un área superficial específica comprendida en el intervalo de 50 a 1000 m²/g y más preferentemente de 100 a 950 m²/g. Preferentemente, las partículas a base de sílice están presentes en un sol que tiene un valor S en el intervalo de 8 a 50 %, preferentemente de 10 a 40 %, con partículas a base de sílice con un área superficial específica en el intervalo de 300 a 1000 m²/g, adecuadamente de 500 a 950 m²/g y preferentemente de 750 a 950 m²/g, cuyos soles se pueden modificar como se menciona previamente. El valor S se mide y se calcula como se describe por Iler y Dalton en J. Phys. Chem., 60 (1956), 955-957. El valor S indica el grado de agregación o formación de microgeles: un valor más bajo de S es indicativo de un mayor grado de agregación.

30 Todavía en otra realización preferida de la invención, las partículas a base de sílice tienen un área superficial específica alta, de manera adecuada por encima de aproximadamente 1000 m²/g. El área superficial específica puede estar en el intervalo de 1000 a 1700 m²/g y preferentemente de 1050 a 1600 m²/g.

35 Ejemplos de arcillas adecuadas de tipo esmectita son materiales de procedencia natural, sintética o materiales tratados químicamente, por ejemplo, montmorillonita, bentonita, hectorita, beidelita, nontronita, saponita, sauconita, hormonita, atapulgita y sepiolita, preferentemente bentonita. Arcillas adecuadas son las descritas en los documentos de las patentes de Estados Unidos números 4.753.710, 5.071.512 y 5.607.552, los cuales se incorporan a este documento como referencias.

Componentes adicionales

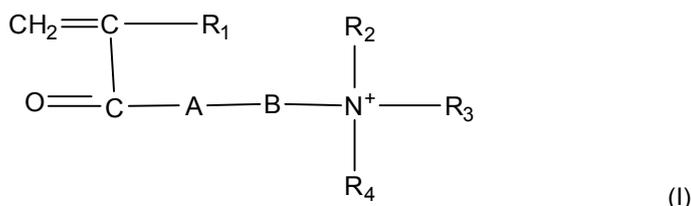
40 Puede ser conveniente incorporar otros componentes más en el procedimiento de la presente invención. Preferentemente, estos componentes se añaden a la suspensión celulósica antes de que pase por el último punto de alto cizallamiento y estos componentes se pueden añadir a la suspensión celulósica espesa o a la suspensión celulósica fina que puede obtenerse mezclando la suspensión celulósica espesa con agua limpia y/o con agua "blanca" de recirculación.

Según un aspecto preferido de la invención, el procedimiento comprende añadir un material catiónico a la suspensión celulósica antes del último punto de alto cizallamiento. Ejemplos de materiales catiónicos adecuados son polímeros orgánicos catiónicos y materiales inorgánicos catiónicos. Ejemplos de polímeros orgánicos catiónicos adecuados son polisacáridos catiónicos, polímeros sintéticos catiónicos y floculantes catiónicos orgánicos. Ejemplos de materiales inorgánicos catiónicos adecuados son los coagulantes inorgánicos catiónicos.

Ejemplos de polisacáridos catiónicos adecuados son almidones catiónicos, gomas guar, derivados de celulosa, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas xantana, pectinas, mananos, dextrinas, preferiblemente almidones, gomas guar y derivados de celulosa. Ejemplos de almidones adecuados son los almidones de patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz ceroso ("waxy maize") y cebada; preferentemente, de patata.

Ejemplos de polímeros sintéticos catiónicos adecuados son los polímeros orgánicos sintéticos catiónicos de alto peso molecular solubles en agua, por ejemplo, polímeros catiónicos a base de acrilamida; poli(haluros de dialildialquilamonio), como por ejemplo poli(cloruro de dialildimetilamonio); polietileniminas; poliamidoaminas; poliaminas y polímeros a base de vinilamina. Ejemplos de polímeros orgánicos sintéticos catiónicos de alto peso molecular solubles en agua adecuados son los polímeros preparados mediante polimerización de un monómero catiónico o potencialmente catiónico etilénicamente insaturado soluble en agua o, preferentemente, una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua y, de forma opcional, uno o más monómeros diferentes etilénicamente insaturados solubles en agua.

Ejemplos de monómeros catiónicos insaturados etilénicamente solubles en agua adecuados son los haluros de dialildialquilamonio, por ejemplo, cloruro de dialildimetilamonio y monómeros catiónicos representados por la fórmula estructural general (I):



donde R₁ es H o CH₃; R₂ y R₃ son cada uno de ellos H o, preferentemente, un grupo hidrocarbonado, de manera adecuada un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono; A es O o NH; B es un grupo alquilo o alquilenos que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y de manera adecuada de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxipropileno; R₄ es H o, preferentemente, un grupo hidrocarbonado, convenientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono o un sustituyente que contiene un grupo aromático, de forma adecuada un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido, que puede estar unido al nitrógeno por medio de un grupo alquilenos que tiene habitualmente de 1 a 3 átomos de carbono y convenientemente de 1 a 2 átomos de carbono; de manera adecuada R₄ incluye un grupo bencilo (-CH₂-C₆H₅); y X⁻ es un contraion aniónico, normalmente un haluro como cloruro.

Ejemplos de monómeros adecuados representados por la fórmula estructural general (I) son monómeros cuaternarios obtenidos tratando dialquilaminoalquil(met)acrilatos, por ejemplo, dimetilaminoetil(met)acrilato, dietilaminoetil(met)acrilato y dimetilaminohidroxipropil(met)acrilato y dialquilaminoalquil(met)acrilamidas, por ejemplo dimetilaminoetil(met)acrilamida, dietilaminoetil(met)acrilamida, dimetilaminopropil(met)acrilamida y dietilaminopropil(met)acrilamida, con cloruro de metilo o cloruro de bencilo. Los monómeros catiónicos preferidos de fórmula general (I) son la sal cuaternaria cloruro de metilacrilato de dimetilaminoetilo, la sal cuaternaria cloruro de metilmetacrilato de dimetilaminoetilo, la sal cuaternaria de cloruro de bencilacrilato de dimetilaminoetilo y la sal cuaternaria de cloruro de bencilmetacrilato de dimetilaminoetilo.

La mezcla de monómeros puede contener uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados solubles en agua. Ejemplos de monómeros no iónicos adecuados son acrilamida y los monómeros no iónicos a base de acrilamida y a base de acrilato previamente citados en el texto y vinilaminas. La mezcla de monómeros puede también contener uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados solubles en agua, preferentemente en cantidades menores si están presentes. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos copolimerizables adecuados son los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales y los ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, cualquiera de los mencionados previamente en el texto. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos son acrilamida y metacrilamida, es decir (met)acrilamida y ejemplos de polímeros orgánicos sintéticos catiónicos de alto peso molecular preferidos son los polímeros catiónicos a base de acrilamida.

Los polímeros orgánicos sintéticos catiónicos de alto peso molecular pueden tener un peso molecular promedio en peso de al menos 500.000, de manera adecuada al menos aproximadamente 1 millón y preferentemente por encima de aproximadamente 2 millones. El límite superior no es crítico; puede ser de aproximadamente 30 millones y normalmente de 20 millones.

Ejemplos de coagulantes orgánicos catiónicos adecuados son poliaminas catiónicas, poliamidaaminas, polietileniminas, polímeros de condensación de diciandiamida y polímeros de adición vinílicos altamente catiónicos de bajo peso molecular. Ejemplos de coagulantes inorgánicos catiónicos adecuados son compuestos de aluminio como alumbre y compuestos de polialuminio, por ejemplo cloruros de polialuminio.

5 Adición de componentes

Según la presente invención, los componentes primero, segundo y tercero se añaden a la suspensión celulósica acuosa después de que ésta haya pasado a través de todas las etapas de alto cizallamiento mecánico y antes del drenaje. Ejemplos de etapas de alto cizallamiento mecánico son las etapas de bombeo y de limpieza. Por ejemplo, tales etapas de cizallamiento se incluyen cuando la suspensión celulósica pasa a través de bombas ventiladoras, tamices de presión y tamices centrífugos. De forma adecuada, el último punto de alto cizallamiento es el tamiz centrífugo y, en consecuencia, los componentes aniónicos primero, segundo y tercero se añaden adecuadamente a la suspensión celulósica después del tamiz centrífugo. Preferentemente, después de añadir los componentes aniónicos primero, segundo y tercero la suspensión celulósica se alimenta a la caja de entrada de la máquina de papel la cual inyecta la suspensión sobre la tela metálica conformadora para el drenaje.

Los componentes aniónicos primero, segundo y tercero se pueden añadir de forma separada o simultánea a la suspensión celulósica. Cuando se añaden por separado, se pueden añadir en cualquier orden. De manera adecuada, el primer componente aniónico se añade antes de añadir el segundo y el tercer componentes aniónicos; el segundo componente se puede añadir antes, a la vez o después del tercer componente. De manera alternativa, el primer componente aniónico se añade adecuadamente a la suspensión celulósica simultáneamente con el segundo componente aniónico y luego se añade el tercer componente aniónico.

Cuando se añaden los tres componentes simultáneamente, los componentes aniónicos primero, segundo y tercero se pueden añadir por separado y/o en forma de mezcla. Ejemplos de adiciones simultáneas adecuadas consisten en añadir los tres componentes por separado, y añadir uno de los componentes por separado y los otros dos componentes en forma de mezcla. La presente invención se refiere además a una composición que comprende los componentes primero, segundo y tercero y el uso que se haga de los mismos. De forma adecuada, la composición se usa como agente floculante en la producción de pasta y papel y para la purificación de agua. Preferentemente, la composición se usa como adyuvante de drenaje y retención en la fabricación de papel, opcionalmente combinada con un material catiónico, por ejemplo, cualquiera de los materiales catiónicos descritos en este documento. Preferentemente, la composición es acuosa y los componentes aniónicos primero, segundo y tercero pueden estar presentes en un contenido en materia seca de 0,01 a 50 % en peso, de manera adecuada de 0,1 a 30 % en peso. Los componentes aniónicos primero (1°), segundo (2°) y tercero (3°) pueden estar presentes en la composición en una relación de peso 1° : 2° : 3° de 0,05-10 : 0,05-10 : 1, preferentemente 0,1-2 : 0,1-2 : 1. La composición según la invención se puede preparar fácilmente mezclando los componentes primero, segundo y tercero, preferentemente bajo agitación.

Los componentes aniónicos primero, segundo y tercero según la invención se pueden añadir a la suspensión celulósica que se va a deshidratar en cantidades que pueden variar dentro de amplios límites. Generalmente, los componentes aniónicos primero, segundo y tercero se añaden en cantidades que proporcionan mejores drenaje y retención que la obtenida cuando no se añaden los polímeros. Habitualmente, el primer componente aniónico se añade en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, a menudo de al menos 0,005 % en peso, calculada en cantidad de polímero seco sobre cantidad de suspensión seca y el límite superior es habitualmente de aproximadamente 2,0 y de manera adecuada de aproximadamente 1,5 % en peso. De manera similar, el segundo componente aniónico se añade habitualmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, a menudo de al menos 0,005 % en peso, calculada en cantidad de polímero seco sobre cantidad de suspensión celulósica seca y el límite superior es habitualmente de aproximadamente 2,0 y de manera adecuada de aproximadamente 1,5 % en peso. De forma similar, el tercer componente aniónico se añade habitualmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, a menudo de al menos 0,005 % en peso, calculada en cantidad de aditivo seco (normalmente SiO₂ seca o arcilla seca) sobre cantidad de suspensión celulósica y el límite superior es habitualmente de aproximadamente 2,0 y de manera adecuada de aproximadamente 1,5 % en peso. Cuando se usa la composición según la invención, se añade habitualmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,003 % en peso, a menudo de al menos 0,005 % en peso, calculada en cantidad de materia seca sobre cantidad de suspensión celulósica seca, y el límite superior es habitualmente de aproximadamente 5,0 y de manera adecuada de aproximadamente 3 % en peso.

Cuando se usa en el procedimiento un material catiónico, tal material se puede añadir en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, calculada como cantidad de material seco sobre la cantidad de suspensión celulósica seca. De manera adecuada, la cantidad está en el intervalo de aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente un máximo de 3,0 % y preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 hasta un máximo de aproximadamente 2,0 %.

El procedimiento de esta invención es aplicable a todos los procesos de fabricación de papel y a todas las suspensiones celulósicas y es particularmente útil en la fabricación de papel a partir de material que tiene alta conductividad. En tales casos, la conductividad del material que se está deshidratando en la malla metálica es

normalmente de al menos aproximadamente 1,0 mS/cm, preferentemente al menos 3,0 mS/cm y más preferentemente de al menos 5,0 mS/cm. La conductividad se puede medir mediante aparatos estándar como, por ejemplo, un instrumento WTW LF 539 suministrado por Christian Bemer.

5 La presente invención incluye además los procedimientos de fabricación de papel en los que se recicla o recircula ampliamente agua blanca, es decir, procedimientos con un alto grado de cierre de agua blanca, por ejemplo en los cuales se usan de 0 a 30 toneladas de agua limpia por tonelada de papel seco producido, normalmente menos de 20, preferentemente menos de 15, más preferentemente menos de 10 y notablemente menos de 5 toneladas de agua limpia por cada tonelada de papel. El agua limpia se puede introducir en el procedimiento en cualquier etapa; por ejemplo, el agua limpia se puede mezclar con fibras celulósicas con el fin de formar una suspensión celulósica y el agua limpia se puede mezclar con una suspensión celulósica espesa para diluirla, de tal modo que se forme una suspensión celulósica diluida a la cual se añaden posteriormente los componentes aniónicos primero, segundo y tercero.

15 El procedimiento según la invención se usa en la producción de papel. El término "papel", según se usa en este documento incluye, por supuesto, no solamente papel y su producción, sino también cualquier otro producto similar a una red o lienzo, como por ejemplo cartón y su producción. El procedimiento se puede usar en la producción de papel a partir de diferentes tipos de suspensiones de fibras celulósicas y las suspensiones deberían contener preferentemente al menos 25 % y más preferentemente al menos 50 % en peso de tales fibras, sobre la base de sustancia seca. Las suspensiones pueden ser a base de fibras de pasta de papel química, como pasta de sulfato y de sulfito, de pastas termomecánicas, de pastas químio-termomecánicas, de pastas obtenidas mediante disolventes orgánicos, de pastas refinadas o de pastas de madera molida tanto a partir de maderas duras como de maderas blandas, o de fibras derivadas de plantas anuales como cañas carriceras, bagazo, lino, paja y se puede usar también para suspensiones a base de fibras recicladas. La invención se aplica preferentemente a procesos para fabricar papel a partir de suspensiones que contienen madera.

25 La suspensión contiene también cargas minerales de tipos convencionales, como, por ejemplo, caolín, arcilla, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio tanto naturales como sintéticos, como por ejemplo, tiza, mármol molido, carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado. El material puede contener, por supuesto, aditivos de tipo convencional para la fabricación de papel, como agentes para resistencia en estado húmedo, agentes de apresto o encolado, como los que son a base de colofonia, dímeros de cetena, multímeros de cetena, anhídridos alquencil-succínicos etc.

30 Preferentemente, la invención se aplica en máquinas de papel que producen papel que contiene madera y papel a base de fibras recicladas, como papeles estucados ligeros (LWC, Light Weight Coated, según sus siglas en inglés), papeles supercalandrados, y diferentes tipos de papeles para libros, periódicos y revistas y en máquinas que producen papel libre de madera y papeles de escribir, donde el término "papel libre de madera" quiere decir que tiene menos de aproximadamente 15 % de fibras que contienen madera. Ejemplos de aplicaciones preferidas de la invención son la producción de papel y de capas de papel multicapa a partir de suspensiones celulósicas que contienen al menos 50 % en peso de fibras mecánicas y/o recicladas. Preferentemente, la invención se aplica en máquinas de papel que funciona a una velocidad comprendida entre 300 y 3000 m/min y, más preferentemente, entre 500 y 2500 m/min.

40 La invención se ilustra adicionalmente con el siguiente ejemplo que, sin embargo, no pretende limitar la misma. Las partes y los % relacionados son partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Se emplearon los siguientes componentes en los ejemplos que ilustran la presente invención:

- 45 A1: Polímero aniónico soluble en agua a base de acrilamida preparado mediante polimerización de acrilamida (80 % molar) y ácido acrílico (20 % molar) que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 12 millones y una densidad de carga aniónica de aproximadamente 2,6 meq/g.
- A2: Polímero aniónico reticulado que se puede dispersar en agua, a base de acrilamida, preparado mediante polimerización de acrilamida (30 % en moles) y ácido acrílico (70 % en moles) en presencia de N,N-metilenbis(met)acrilamida como agente de reticulado (350 ppm), que tiene una densidad de carga aniónica de aproximadamente 8,5 meq/g.
- 50 A3: Polímero aniónico inorgánico de condensación de ácido silícico en forma de sol coloidal de sílice modificada con aluminio que tiene un valor S de aproximadamente 21 y que contiene partículas a base de sílice con un área superficial específica de aproximadamente 800 m²/g.
- A123: Mezcla de los componentes A1, A2 y A3 anteriores en una proporción de peso seco A1 : A2 : A3 de 0,2 : 0,2 : 1.
- 55 C1: Cloruro de polialuminio catiónico con una densidad de carga catiónica de aproximadamente 8,0 meqv/g.

- C2: Polímero catiónico a base de acrilamida preparado mediante polimerización de acrilamida (90 % en moles) y cloruro de acriloxietiltrimetilamonio (10 % en moles), que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 6 millones y una densidad de carga catiónica de aproximadamente 1,2 meq/g.
- 5 C3: Polímero catiónico a base de acrilamida preparado mediante polimerización de acrilamida (60 % en moles) y cloruro de acriloxietiltrimetilamonio (40 % en moles), que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 3 millones y una densidad de carga catiónica de aproximadamente 3,3 meq/g.
- C4: Almidón catiónico preparado tratando almidón natural con cloruro de 2,3-hidroxipropiltrimetilamonio para conseguir un grado de sustitución de 0,11, que tiene una densidad de carga catiónica de aproximadamente 0,6 meq/g.

10 **Ejemplo 2**

El rendimiento de drenaje se evaluó mediante un equipo analizador de drenaje dinámico (o DDA por sus siglas en inglés) de la compañía Akribi, Suecia, el cual mide el tiempo para drenar un volumen dado de suspensión celulósica a través de una malla metálica cuando se retira un tapón y se aplica vacío al lado de la malla opuesto al lado en el cual está presente la suspensión celulósica.

- 15 El rendimiento de la retención se evaluó por medio de un nefelómetro, suministrado por Novasina, Suiza, midiendo la turbidez del filtrado, el agua blanca, obtenido drenando la suspensión celulósica. La turbidez se midió en unidades nefelométricas de turbidez (UNT).

20 La suspensión celulósica utilizada en el ensayo estaba basada en una mezcla de 75 % de pasta temomecánica y 25 % de pasta de fibras reciclada destintada y agua decolorante procedente de un molino de papeles de periódicos y revistas. La consistencia era de 0,60 %, el pH de 7,4 y la conductividad de la suspensión celulósica, de 1,5 mS/cm.

Con el fin de simular las adiciones antes y después de los últimos puntos de alto cizallamiento, la suspensión celulósica se removió mediante un agitador en un frasco deflector a diferentes velocidades de agitación. La agitación y la creación de las condiciones de alto cizallamiento se hicieron según el siguiente esquema:

- 25 (i) agitación a 1000 rpm durante 25 segundos;
- (ii) agitación a 2000 rpm durante 10 segundos;
- (iii) agitación a 1000 rpm durante 15 segundos y
- (iv) deshidratación del material.

30 Las adiciones a la suspensión celulósica se hicieron como sigue (niveles de adición en kg/tonelada): Las adiciones, en su caso, se hicieron 45, 25, 15, 10 y 5 segundos antes de la deshidratación, lo que corresponde a las adiciones denominadas en la tabla 1, respectivamente, Ad 45, Ad 25, Ad 15, Ad 10 y Ad 5. Las adiciones designadas Ad 15, Ad 10 y Ad 5 se hicieron de acuerdo con ello después del último punto de alto cizallamiento.

La tabla 1 muestra el efecto observado en el drenaje (deshidratación) y en la retención. Los niveles de adición se dan en peso de aditivo seco (calculado en forma de polímero seco, Al₂O₃ seco y SiO₂ seco) respecto de peso de suspensión celulósica seca.

35 El ensayo número 1 presenta los resultados sin aditivos, Los ensayos número 2 a 4 ilustran procedimientos que emplean aditivos usados para comparación y los ensayos números 5 a 15 ilustran procedimientos según la invención.

Tabla 1

Número de ensayo	Ad 45	Ad 25	Ad 15	Ad 10	Ad 5	Niveles de adición: Ad 45 / Ad 25 / Ad 15 / Ad 10 / Ad 5 (kg/ton)	Tiempo de drenaje (s)	Turbidez (UNT)
1	-	-	-	-	-	-/-/-/-/-	65,1	202
2	C1	A2	A1	A3	-	2 / 0,1 / 0,1 / 0,5 / -	51,3	128
3	C1	A3	A1	-	A2	2 / 0,5 / 0,1 / - / 0,1	41,0	110
4	C1	A1	-	A3	A2	2 / 0,1 / - / 0,5 / 0,1	43,3	150
5	C1	-	A1	A3	A2	2 / - / 0,1 / 0,5 / 0,1	39,7	126
6	-	C2	A1	A3	A2	- / 1,5 / 0,1 / 0,5 / 0,1	36,3	95
7	-	C2	A1	A3	A2	- / 2 / 0,1 / 0,5 / 0,1	21,8	65

8	-	C2	A1	A2	A3	- / 2 / 0,1 / 0,1 / 0,5	18,1	69
9	-	C2	A2	A1	A3	- / 2 / 0,1 / 0,5 / 0,1	18,3	69
10	-	C2	A2	A3	A1	- / 2 / 0,1 / 0,5 / 0,1	33,5	76
11	-	C2	A3	A1	A2	- / 2 / 0,5 / 0,1 / 0,1	19,9	67
12	-	C2	A3	A2	A1	- / 2 / 0,5 / 0,1 / 0,1	25,7	67
13	-	C2	A1 + A2 + A3	-	-	- / 2 / 0,1+0,5+0,1 / - / -	20,5	65
14	-	C2	-	A1 + A2 + A3	-	- / 2 / - / 0,1+0,5+0,1 / -	18,5	70
15	-	C2	-	-	A1 + A2 + A3	- / 2 / - / - / 0,1+0,5+0,1	17,3	67

Como resulta evidente observando la tabla 1, los procedimientos según la invención proporcionan rendimientos de drenaje y de retención mejorados, respecto de los procedimientos de comparación.

Ejemplo 3

5 Se evaluó el rendimiento de drenaje utilizando el procedimiento del ejemplo 2. La suspensión celulósica utilizada en el ensayo estaba basada en una mezcla de 75 % de pasta temomecánica y 25 % de pasta de fibras reciclada destintada y agua decolorante procedente de un molino de papeles de periódicos y revistas. La consistencia era de 0,94 %, el pH de 7,1 y la conductividad de la suspensión celulósica, de 1,4 mS/cm.

10 La tabla 2 muestra el efecto de drenaje (deshidratación) observado. Los niveles de adición se dan en peso de aditivo seco (calculado en forma de polímero seco y SiO₂ seco) respecto de peso de suspensión celulósica seca.

15 El ensayo número 1 presenta los resultados sin ningún aditivo. Los ensayos número 2 a 7 ilustran procedimientos que emplean aditivos usados para comparación y los ensayos números 8 a 10 ilustran procedimientos según la invención. En el ensayo número 9 los componentes A1, A2 y A3 se añadieron por separado 10 segundos antes de la deshidratación. En el ensayo número 10, los componentes A2 y A3 se añadieron por separado 5 segundos antes de la deshidratación.

Tabla 2

Número de ensayo	Ad 45	Ad 25	Ad 15	Ad 10	Ad 5	Niveles de adición: Ad 45 / Ad 25 / Ad 15 / Ad 10 / Ad 5 (kg/ton)	Tiempo de drenaje (s)
1	-	-	-	-	-	- / - / - / - / -	71,8
2	-	C2	-	-	-	- / 1 / - / - / -	33,2
3	C3	C2	-	-	-	0,5 / 1 / - / - / -	26,1
4	C3	C2	-	-	A3	1 / 1 / - / - / 0,1	14,3
5	C3	C2	A1	A2	-	1 / 1 / 0,1 / 0,1 / -	14,2
6	C3	C2	A1	-	A3	1 / 1 / 0,1 / - / 0,1	12,5
7	C3	C2	-	A2	A3	1 / 1 / - / 0,1 / 0,1	10,2
8	C3	C2	A1	A2	A3	1 / 1 / 0,1 / 0,1 / 0,1	10,0
9	C3	C2	-	A1 + A2 + A3	-	1 / 1 / - / 0,1+0,1+0,1 / -	9,5
10	C3	C2	A1	-	A2 + A3	1 / 1 / 0,1 / - / 0,2+0,1	9,3

Como resulta evidente observando la tabla 2, los procedimientos según la invención proporcionan rendimientos de drenaje y de retención mejorados, respecto de los procedimientos de comparación.

Ejemplo 4

5 Se evaluó el rendimiento de la retención utilizando el procedimiento del ejemplo 2. La suspensión celulósica utilizada en el ensayo estaba basada en una mezcla de 75 % de pasta temomecánica y 25 % de pasta de fibras reciclada destintada y agua decolorante procedente de un molino de papeles de periódicos y revistas. La consistencia era de 0,61 %, el pH de 7,7 y la conductividad de la suspensión celulósica, de 1,6 mS/cm.

La tabla 3 muestra el efecto de retención observado. Los niveles de adición se dan en peso de aditivo seco (calculado en forma de polímero seco y SiO₂ seco) respecto de peso de suspensión celulósica seca.

10 El ensayo número 1 presenta los resultados sin ningún aditivo. Los ensayos número 2 a 11 ilustran procedimientos que emplean aditivos usados para comparación y los ensayos números 12 a 15 ilustran procedimientos según la invención. En el ensayo número 13 los componentes A1, A2 y A3 se añadieron por separado 10 segundos antes de la deshidratación. En los ensayos números 14 y 15, los componentes A1, A2 y A3 se mezclaron previamente para formar el componente A123 que se añadió 10 y 5 segundos, respectivamente, antes de la deshidratación.

Tabla 3

Número de ensayo	Ad 45	Ad 25	Ad 15	Ad 10	Ad 5	Niveles de adición: Ad 45 / Ad 25 / Ad 15 / Ad 10 / Ad 5 (kg/ton)	Turbidez (UNT)
1	-	-	-	-	-	-/-/-/-	143
2	C3	C4	-	-	A3	0,5 / 5 / - / - / 1	80
3	C3	C4	A1	-	-	0,5 / 5 / 0,2 / - / -	84
4	C3	C4	-	A2	-	0,5 / 5 / - / 0,2 / -	76
5	C3	C4	A1	-	A3	0,5 / 5 / 0,2 / - / 1	76
6	C3	C4	-	A2	A3	0,5 / 5 / - / 0,2 / 1	68
7	C3	C4	A1	A2	-	0,5 / 5 / 0,2 / 0,2 / -	69
8	C3	C4	A1	-	-	0,5 / 5 / 0,4 / - / -	79
9	C3	C4	-	A2	-	0,5 / 5 / - / 0,4 / -	71
10	C3	C4	A1	-	A3	0,5 / 5 / 0,1 / - / 1	77
11	C3	C4	-	A2	A3	0,5 / 5 / - / 0,4 / 1	70
12	C3	C4	A1	A2	A3	0,5 / 5 / 0,2 / 0,2 / 1	64
13	C3	C4	-	A1 + A2 + A3	-	0,5 / 5 / - / 0,2+0,2+1 / -	64
14	C3	C4	-	A123	-	0,5 / 5 / - / 0,2+0,2+1 / -	64
15	C3	C4	-	-	A123	0,5 / 5 / - / - / 0,2+0,2+0,1	65

15 Como resulta evidente observando la tabla 3, los procedimientos según la invención proporcionan rendimientos de drenaje y de retención mejorados, respecto de los procedimientos de comparación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir papel que comprende:
 - (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas;
 - (ii) añadir a la suspensión después del último punto de alto cizallamiento:
 - 5 (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
 - (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua que tiene un tamaño de partícula no hinchada menor de 1000 nm y
 - (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico; y
 - (iii) deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.
- 10 2. Un procedimiento para producir papel que comprende:
 - (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas;
 - (ii) añadir a la suspensión después del último punto de alto cizallamiento:
 - (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
 - 15 (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua; y
 - (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico que comprende un polímero aniónico a base de sílice que comprende
 - (i) partículas aniónicas a base de sílice agregadas o
 - 20 (ii) partículas a base de sílice que tienen un área superficial específica dentro del intervalo de 100 a 1700 m²/g; y
 - (iii) deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.
3. Una composición adyuvante de drenaje y retención que comprende:
 - (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
 - 25 (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua que tiene un tamaño de partícula no hinchada menor de 1000 nm y
 - (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico;

de forma que el primer, el segundo y el tercer componentes aniónicos están presentes en un contenido de materia seca de 0,01 a 50 % en peso.
4. Una composición adyuvante de drenaje y retención que comprende:
 - 30 (a) un primer componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico soluble en agua;
 - (b) un segundo componente aniónico que es un polímero orgánico aniónico ramificado o que se puede dispersar en agua; y
 - (c) un tercer componente aniónico que es un material silíceo aniónico que comprende un polímero a base de sílice aniónico que comprende
 - 35 (i) partículas aniónicas a base de sílice agregadas o
 - (ii) partículas a base de sílice que tienen un área superficial específica dentro del intervalo de 100 a 1700 m²/g;

de forma que el primer, el segundo y el tercer componentes aniónicos están presentes en un contenido de materia seca de 0,01 a 50 % en peso.
- 40 5. La composición de las reivindicaciones 3 o 4, en las que los componentes aniónicos primero, segundo y tercero están presentes en cantidades de materia seca de 0,1 a 30 % en peso.

6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 3, 4 o 5, que es acuosa.
7. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en los que el tercer componente aniónico es un material aniónico silíceo que comprende un polímero aniónico a base de sílice que comprende partículas aniónicas a base de sílice agregadas.
- 5 8. El procedimiento de las reivindicaciones 1 o 2, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en los que el tercer componente aniónico es un material aniónico silíceo que comprende un polímero aniónico a base de sílice que comprende partículas a base de sílice que tienen un área superficial específica dentro del intervalo de 100 a 1700 m²/g.
- 10 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2, 7 y 8, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en los que el segundo componente aniónico tiene un tamaño de partículas no hinchadas menor de 1000 nm.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 9, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en los que el segundo componente tiene un tamaño de partículas no hinchadas menor de 950 nm.
- 15 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 10, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en los que el tercer componente aniónico comprende partículas a base de sílice que tienen un tamaño promedio de partícula en el intervalo de 1 a 10 nm.
- 20 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 11, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en los que el tercer componente aniónico comprende partículas a base de sílice que tienen un área superficial específica en el intervalo de 500 a 950 m²/g.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 11, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en los que el tercer componente aniónico comprende partículas a base de sílice que tienen un área superficial específica en el intervalo de 1050 a 1600 m²/g.
- 25 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 13, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, en los que el primer componente aniónico es un polímero a base de acrilamida.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 14, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14, en los que el primer componente aniónico tiene un peso molecular de al menos 500.000.
16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 15, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15, en los que el segundo componente aniónico es un polímero a base de acrilamida.
- 30 17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 16, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 16, en los que el segundo componente aniónico es un polímero orgánico aniónico reticulado.
18. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 7 a 17, o la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 17, en los que los componentes aniónicos primero, segundo y tercero están presentes en una proporción de pesos de 0,1 – 2 : 0,1 – 2 : 1.
- 35 19. Uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 18 como agente floculante en la producción de pasta de papel y papel y para la purificación de agua.