

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 573**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/68** (2006.01)

**D21H 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2002 E 02793739 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 1456469**

54 Título: **Composición que contiene sílice acuosa y procedimiento para la producción de papel**

30 Prioridad:

**21.12.2001 EP 01850225**

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

**03.06.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NYANDER, JOHAN;  
JOHANSSON-VESTIN, HANS;  
NORDIN, JAN y  
PAL, ANNIKA, VIOLA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 464 573 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

Composición que contiene sílice acuosa y procedimiento para la producción de papel

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión que contiene fibras celulósicas, que comprende añadir por lo menos un polímero orgánico catiónico y una composición que contiene sílice acuosa, que comprende un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas aniónicas basadas en sílice. La invención se refiere además a una composición que contiene sílice acuosa y a métodos para la preparación de la composición que contiene sílice acuosa y usos de la composición que contiene sílice acuosa.

**10 Antecedentes de la invención**

En la técnica para la fabricación de papel, una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, y opcionalmente cargas y aditivos, citada como pasta papelera, se alimenta a una cabeza de máquina que expulsa la suspensión sobre una malla metálica de formación. Se extrae agua de la pasta papelera por medio de la malla metálica de formación, de manera que se forma una banda continua húmeda de papel y se escurre sobre la malla metálica. 15 A continuación, esta banda de papel se seca en la sección de secado de la máquina de papel. Se introducen convencionalmente ayudas de drenaje y retención en la pasta papelera con el fin de facilitar el drenaje y para aumentar la adsorción de las partículas finas sobre las fibras celulósicas de tal modo que las partículas finas son retenidas con las fibras sobre la malla metálica.

20 La patente de EE.UU. 4.388.150 describe un aglutinante en la fabricación de papel que comprende un complejo de almidón catiónico y ácido silícico coloidal, para producir un papel que tiene una resistencia aumentada y unos niveles mejorados de retención de minerales añadidos y finos para la fabricación de papel.

La patente de EE.UU. 4.750.974 describe un aglutinante coacervado para usar en la fabricación de papel que comprende una combinación terciaria de un almidón catiónico, un polímero aniónico de alto peso molecular y una sílice dispersa.

25 La patente de EE.UU. 5.368.833 describe soles de sílice que contienen partículas de sílice modificada con aluminio, con alta superficie específica y un alto contenido de microgel.

La patente de EE.UU. 6.083.997 describe nanocompuestos, que se preparan añadiendo un polielectrolito a una disolución de silicato y combinándolos luego con ácido silícico. Los nanocompuestos presentan rendimientos de drenaje y retención en la fabricación de papel.

30 La solicitud de patente de europea EP 0418015 A1 describe una composición de encolado activa, que contiene una emulsión acuosa en combinación con un dispersante o emulsionante aniónico. Al usar poliacrilamida aniónica, almidón aniónico o sílice coloidal, se puede extender la densidad de carga aniónica en la composición de encolado.

35 La patente de EE.UU. 4.443.496 se refiere a un método para modificar una capa de superficie de cemento endurecido o sustratos con uso del agente que comprende, en una relación específica, una disolución de silicato de metal alcalino y un condensado de formaldehído de naftaleno sulfonato sódico.

La patente de EE.UU. 4.559.241 se refiere a una disolución acuosa de silicato y nitrito de metal alcalino. La disolución también puede contener aditivos, tal como condensado de formaldehído con sulfonato de naftaleno.

40 La patente de EE.UU. 5.595.629 se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel que comprende añadir a la suspensión un polímero aniónico y un polímero catiónico, con el fin de aumentar la retención y/o drenaje. El polímero aniónico comprende un condensado de formaldehído de una sal de ácido naftaleno sulfónico con un peso molecular en el intervalo de 500 a 120.000.

La patente de EE.UU. 6.033.524 describe un método para aumentar la retención y drenaje de los componentes de carga en la materia prima para la fabricación de papel en un procedimiento de fabricación de papel, que comprende añadir a la materia prima una suspensión de componentes de carga, que contiene además un mejorador fenólico.

45 La patente de EE.UU. 4.772.332 se refiere a una suspensión termoestable de un pigmento de caolín en masa, que se prepara mezclando un material catiónico soluble en agua con un pigmento de arcilla de caolín en presencia de agua.

50 La patente de EE.UU. 5.733.414 se refiere a un procedimiento para fabricar papel a partir de una suspensión celulósica, que comprende añadir un polímero catiónico soluble en agua y una resina de condensado de formaldehído soluble en agua.

La patente de EE.UU. 5.110.414 describe un procedimiento para fabricar productos de material lignocelulósicos y mejorar sus características de resistencia y de impermeabilidad al agua, añadiéndose derivados de lignina de alta

masa en moles al material.

Sería ventajoso ser capaces de proporcionar agentes adyuvantes de drenaje y retención con rendimiento mejorado. También, sería ventajoso ser capaces de proporcionar agentes adyuvantes de retención y drenaje con buena estabilidad de almacenamiento. Sería ventajoso además ser capaces de proporcionar un procedimiento de fabricación de papel con rendimiento mejorado de drenaje y/o retención.

### La invención

Según la presente invención, se ha encontrado inesperadamente que se puede obtener un efecto mejorado de drenaje y/o retención de una suspensión celulósica sobre una malla metálica usando una composición acuosa que contiene sílice, que comprende un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice. La presente invención hace posible aumentar la velocidad de la máquina de papel y usar una dosis más baja de aditivos para proporcionar un correspondiente efecto de drenaje y/o retención, conduciendo por ello a un procedimiento mejorado de fabricación de papel y beneficios económicos.

La expresión “adyuvante de drenaje y retención”, como se usa en la presente memoria, se refiere a uno o más componentes, que cuando se añaden a una suspensión celulósica acuosa, proporcionan mejor drenaje y/o retención de la que se obtiene cuando no se añaden dichos uno o más componentes. Todos los tipos de pasta papelera, en particular las pastas papeleras que tienen altos contenidos de sales (alta conductividad) y sustancias coloidales obtendrán mejores rendimientos de drenaje y retención mediante la adición de la composición según la presente invención. Unos mejores rendimientos de drenaje y retención son importantes, en procedimientos para la fabricación de papel con un alto grado de cierre del agua blanca, es decir, extenso reciclado de agua blanca y limitado suministro de agua de nueva aportación.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de papel a partir de una suspensión que contiene fibras celulósicas, y opcionalmente cargas, que comprende añadir a la suspensión por lo menos un polímero catiónico orgánico y una composición acuosa que contiene sílice, que comprende un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno, que tiene una conductividad inferior a 20 mS/cm y partículas aniónicas basadas en sílice, que comprende partículas basadas en sílice en forma de agregado o microgel, teniendo la composición una relación en peso de un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice, calculada como  $\text{SiO}_2$ , en el intervalo de 0,2:1 a 90,1 y conteniendo un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice, calculada como  $\text{SiO}_2$ , en una cantidad de por lo menos 0,01% en peso, basado en el peso total de la composición acuosa que contiene sílice y en donde la composición contiene igual o menos de 10% en peso de agente de encolado reactivo con celulosa.

Se proporciona además un método para la preparación de una composición acuosa que contiene sílice, que comprende mezclar en presencia de igual o menos de 10% en peso de agente de encolado reactivo con celulosa, un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno con un sol basado en sílice acuosa estabilizada con metal alcalino que tiene un valor S en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, que contiene partículas basadas en sílice en forma de agregado aniónico o microgel para proporcionar una composición acuosa que contiene sílice, que tiene una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice en el intervalo de 0,2:1 a 90,1, y que contiene condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice, calculada como  $\text{SiO}_2$ , en una cantidad de por lo menos 0,01% en peso.

El procedimiento para la producción de papel según la presente invención, comprende añadir a la suspensión por lo menos un polímero orgánico catiónico y una composición acuosa que contiene sílice, que comprende condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice. La expresión “condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno” como se usa en la presente memoria, representa un grupo de polímeros obtenidos mediante la polimerización por condensación de formaldehído con uno o más ácidos naftaleno sulfónicos o sales de los mismos.

El condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno se puede hacer reaccionar con una base, tal como hidróxidos de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo, hidróxido de sodio, amoníaco o una amina, por ejemplo, trietilamina, formando por ello un contraión de metal alcalino, alcalinotérreo o amonio.

El condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno tiene un peso molecular de por lo menos aproximadamente 500, adecuadamente de aproximadamente 1.000. El límite superior no es crítico, puede ser de hasta 1.000.000, usualmente de hasta 300.000, adecuadamente de hasta 150.000 y preferiblemente de hasta 60.000.

La composición acuosa que contiene sílice usada en el procedimiento según la invención comprende además partículas aniónicas basadas en sílice, es decir, partículas basadas en  $\text{SiO}_2$ , preferiblemente formadas polimerizando ácido silícico, abarcando tanto homopolímeros como copolímeros. Opcionalmente, las partículas basadas en sílice se pueden modificar y pueden contener otros elementos, por ejemplo, amina, aluminio y/o boro, que pueden estar presentes en la fase acuosa y/o en las partículas basadas en sílice.

Los ejemplos de partículas adecuadas basadas en sílice incluyen sílice coloidal, sílice coloidal modificada con aluminio o silicato de aluminio, y diferentes tipos de poli(ácido silícico) y mezclas de los mismos, solos o en combinación con otros tipos de partículas aniónicas basadas en sílice. En la técnica, al poli(ácido silícico) también se le denomina ácido silícico polimérico, microgel de poli(ácido silícico), polisilicato y microgel de polisilicato, que están todos incluidos en el término poli(ácido silícico) usado en la presente memoria. Los compuestos que contienen aluminio de este tipo, se denominan comúnmente poli(silicato de aluminio) y microgel de poli(silicato de aluminio) que incluye sílice coloidal modificada con aluminio y silicato de aluminio.

Es preferible que las partículas aniónicas basadas en sílice estén en el intervalo coloidal de tamaño de partículas, es decir, partículas basadas en sílice coloidal. Este estado coloidal comprende partículas lo suficientemente pequeñas como para no verse afectadas por las fuerzas gravitacionales, pero lo suficientemente grandes como para no mostrar una marcada desviación de las propiedades de disoluciones típicas, es decir, un tamaño medio de partículas significativamente inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Las partículas aniónicas basadas en sílice tienen un tamaño medio de partículas adecuadamente inferior a 50 nm, preferiblemente inferior a aproximadamente 20 nm y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 nm, lo más preferiblemente de aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 10 nm. Como es convencional en la química de la sílice, el tamaño de partícula se refiere al tamaño medio de las partículas primarias, que pueden estar agregadas o no agregadas. Adecuadamente, las partículas basadas en sílice presentes en la composición acuosa que contiene sílice de la invención comprenden partículas basadas en sílice en forma de agregado o microgel, opcional y usualmente en combinación con partículas basadas en sílice no-agregadas o monodispersas.

Adecuadamente, las partículas basadas en sílice tienen una superficie específica superior a 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente superior a 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica puede ser de hasta 1.700  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de hasta 1.300  $\text{m}^2/\text{g}$  y usualmente en el intervalo de 300 a 1.300  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 500 a 1.050  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie específica se puede medir por medio de valoración con NaOH según el método descrito por Sears, en Analytical Chemistry 28 (1956), 12, 1981-1983 o en la patente de EE.UU. No. 5.176.891. El área así obtenida representa la superficie media específica de las partículas.

La composición acuosa que contiene sílice usada en el procedimiento según la invención, tiene una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas aniónicas basadas en sílice, calculada como  $\text{SiO}_2$ , en el intervalo de 0,2:1 a 90,1, preferiblemente de 0,25:1 a 85,1. El peso total del condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y las partículas aniónicas basadas en sílice, calculada como  $\text{SiO}_2$ , presente en la composición acuosa que contiene sílice es de por lo menos 0,01% en peso, calculado sobre el peso total de la composición acuosa que contiene sílice, adecuadamente la concentración de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas aniónicas basadas en sílice, calculada como  $\text{SiO}_2$ , está en el intervalo de 1 a 45% en peso, preferiblemente en el intervalo de 2 a 35% en peso, lo más preferiblemente de 5 a 30% en peso.

La composición acuosa que contiene sílice puede tener una densidad de carga aniónica de por lo menos 0,1 meq/g, usualmente la carga está dentro del intervalo de 0,1 a 6 meq/g, adecuadamente dentro del intervalo de 0,1 a 5 meq/g, preferiblemente dentro del intervalo de 0,2 a 4 meq/g, y lo más preferiblemente de 0,2 a 3,5 meq/g.

La composición acuosa que contiene sílice según la invención contiene igual o menos de 10%, adecuadamente menos de 5%, preferiblemente menos de 1% en peso de agente de encolado reactivo con celulosa. Lo más preferiblemente, no hay agente de encolado reactivo con celulosa en la composición acuosa que contiene sílice.

Según una realización preferida de la presente invención, la composición acuosa que contiene sílice no contiene sustancialmente nitritos. La expresión "no contiene sustancialmente" quiere decir que igual o menos de 10%, adecuadamente menos de 5%, preferiblemente menos de 1% en peso de nitritos está presente en la composición acuosa que contiene sílice. Lo más preferiblemente, no hay agente de encolado reactivo con celulosa en la composición acuosa que contiene sílice, es decir, la composición está libre de nitritos. El término "nitritos" abarca todos los nitritos, tales como nitritos de amonio, litio, sodio, calcio, magnesio, sodio y potasio.

La presente invención se refiere además a un método para la preparación de una composición acuosa que contiene sílice. Los dos componentes se agitan preferiblemente de manera conjunta. El condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno se puede añadir a un sol acuoso que contiene las partículas basadas en sílice o las partículas basadas en sílice se pueden añadir a una disolución acuosa de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno. Antes de mezclar el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno con las partículas basadas en sílice, la disolución acuosa de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno puede ser desalinizada o desionizada. La desalinización o desionización se puede llevar a cabo con diálisis, filtración en membrana, ultrafiltración, ósmosis inversa o intercambio iónico o similares. Se prefiere que la desalinización o desionización se lleve a cabo por medio del uso de ultrafiltración o diálisis.

El condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno que se va a mezclar con las partículas basadas en sílice, tiene las propiedades mencionadas previamente y tiene una conductividad inferior a 20 mS/cm, y lo más preferiblemente inferior a 15 mS/cm, medida a un contenido de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno de 10%.

Las partículas basadas en sílice, preferiblemente aniónicas, que se van a mezclar con el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno tienen las propiedades mencionadas previamente. Adecuadamente, las partículas basadas en sílice están presentes en un sol, preferiblemente estabilizado con metal alcalino, antes de mezclar con el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno. El sol puede tener un valor S en el intervalo de 5 a 50%, preferiblemente de 8 a 45%, y lo más preferiblemente de 10 a 30%. El cálculo y medición del valor S se puede realizar como lo describen Iler & Dalton en J. Phys. Chem. Vol. 60(1956), pp. 955-957. EL valor S indica el grado de formación de agregado o microgel, por lo que un valor S más bajo es indicativo de un grado de agregación más elevado. Adecuadamente, las partículas basadas en sílice comprenden partículas basadas en sílice en forma de agregado o microgel, opcional y usualmente en combinación con partículas basadas en sílice no agregadas o monodispersas.

Adecuadamente, las partículas basadas en sílice tienen una relación en moles de  $\text{Si}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$  inferior a 60, usualmente dentro del intervalo de 5 a 60, y preferiblemente dentro del intervalo de 8 a 55.

El condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno se mezcla usualmente con las partículas basadas en sílice, en una relación en peso en el intervalo de 0,2:1 a 99,1, adecuadamente de 0,2:1 a 90,1, preferiblemente de 0,25:1 a 85,1.

Los productos preparados mediante cualquiera de estos métodos muestran una estabilidad de almacenamiento mejorada y, por lo tanto, un mejor rendimiento de los adyuvantes de drenaje y retención cuando se almacenan.

El procedimiento de mezclado de los métodos mencionados previamente se lleva a cabo de manera adecuada, en presencia de sustancialmente nada de agente de encolado reactivo con celulosa. La expresión "sustancialmente nada" quiere decir que está presente igual o menos de 10% en peso, adecuadamente menos de 5%, preferiblemente menos de 1% en peso de agente de encolado reactivo con celulosa. Lo más preferiblemente, no está presente el agente de encolado reactivo con celulosa.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la producción de papel a partir de una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas. El procedimiento comprende añadir a la suspensión un polímero orgánico catiónico y la composición acuosa que contiene sílice de la invención. El polímero orgánico catiónico según la invención puede ser lineal, ramificado o reticulado. Preferiblemente, el polímero catiónico es soluble en agua o dispersable en agua.

Los ejemplos de polímeros catiónicos apropiados incluyen polímeros orgánicos sintéticos, por ejemplo, polímeros de crecimiento por etapas y polímeros de crecimiento en cadena, y polímeros derivados a partir de fuentes naturales, por ejemplo, polisacáridos.

Los ejemplos de polímeros orgánicos sintéticos catiónicos adecuados incluyen polímeros de adición de vinilo, tales como polímeros basados en acrilato y acrilamida, así como poli(cloruro de dialildimetilamonio) catiónico, polietileniminas catiónicas, poliaminas catiónicas, poliamidoaminas y polímeros basados en vinilamida, resinas de melanina-formaldehído y urea-formaldehído.

Los ejemplos de polisacáridos adecuados incluyen almidones, gomas guar, derivados de celulosa, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas de xantano, pectinas, mannanos, dextrinas, preferiblemente almidones y gomas guar. Los ejemplos de almidones adecuados incluyen patata, maíz, trigo, tapioca, arroz, maíz ceroso, cebada, etc.

Los almidones catiónicos y los polímeros catiónicos basados en acrilamida son los polímeros preferidos según la invención, y se pueden usar individualmente, mezclados entre sí o conjuntamente con otros polímeros, siendo particularmente preferidos los almidones catiónicos y los polímeros catiónicos basados en acrilamida que tienen por lo menos un grupo aromático.

Los polímeros orgánicos catiónicos pueden tener uno o más grupos hidrófobos unidos a ellos. Los grupos hidrófobos pueden ser grupos aromáticos, grupos que comprenden grupos aromáticos o grupos no aromáticos, preferiblemente los grupos hidrófobos comprenden grupos aromáticos. El grupo hidrófobo puede estar unido a un heteroátomo, por ejemplo, nitrógeno u oxígeno, estando el nitrógeno opcionalmente cargado, cuyo heteroátomo a su vez puede estar unido a la cadena principal del polímero, por ejemplo, a través de una cadena de átomos. El grupo hidrófobo puede tener por lo menos 2 y usualmente por lo menos 3 átomos de carbono, adecuadamente de 3 a 12 y preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono. El grupo hidrófobo es adecuadamente una cadena hidrocarbonada.

Las dosis apropiadas contadas como sustancia seca basada en pasta papelera seca y carga opcional, del polímero catiónico en el sistema es de 0,01 a 50 kg/t (kg/tonelada, "tonelada métrica") de, preferiblemente de 0,1 a 30 kg/t y lo más preferiblemente de 1 a 15 kg/t.

Las dosis adecuadas contadas como sustancias secas basadas en pasta papelera seca y carga opcional, de la composición acuosa que contiene sílice definida previamente en el sistema son de 0,01 a 15 kg/t, preferiblemente de 0,01 a 10 kg/t calculado como un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas aniónicas basadas en sílice, y lo más preferiblemente de 0,05 a 5 kg/t.

Se pueden añadir cargas minerales adecuadas de tipo convencional a la suspensión celulósica acuosa según la invención. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen caolín, arcilla caolinítica, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio naturales o sintéticos tales como tiza, mármol molido y carbonato de calcio precipitado (CCP).

5 Naturalmente, los aditivos adicionales que son convencionales en la fabricación de papel se pueden usar en combinación con los compuestos químicos según la invención, por ejemplo, captadores de desechos aniónicos 20 (CDA), agentes de resistencia en humedad, agentes de resistencia en seco, agentes iluminadores ópticos, tintes, compuestos de aluminio, etc. Los ejemplos de compuestos de aluminio adecuados incluyen alúmina, aluminatos, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio y compuestos de polialuminio, tales como policloruros de aluminio, polisulfatos de aluminio, compuestos de polialuminio que contienen iones cloruro y/o sulfato, polisilicatos y polisulfatos de aluminio, y mezclas de los mismos. Los compuestos de polialuminio pueden contener también otros aniones distintos de cloruro, por ejemplo, aniones de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, o ácidos orgánicos tales como ácido cítrico y ácido oxálico. Cuando se emplea un compuesto de aluminio en el presente procedimiento, es usualmente preferible añadirlo a la pasta papelera previamente al componente polimérico y material de micro- o nano-partículas. Los niveles de adición adecuados de compuestos que contienen aluminio son por lo menos de 10 0,001 kg/t, preferiblemente de 0,01 a 5 kg/t y más preferiblemente de 0,05 a 1 kg/t, calculados como  $Al_2O_3$  basado en pasta papelera seca y carga opcional. 15

Los ejemplos de captadores de desechos aniónicos adecuados incluyen poliaminas catiónicas, polímeros o copolímeros de aminas cuaternarias, o compuestos que contienen aluminio.

20 El procedimiento de esta invención se usa para la producción de papel. El término "papel", tal como se usa en la presente memoria, no incluye sólo papel y su producción, sino también otros productos del tipo de banda continua, tales como por ejemplo tablero y cartón, y producción de los mismos. La invención es particularmente útil en la fabricación de papel que tiene gramajes por debajo de  $150 \text{ g/m}^2$ , preferiblemente por debajo de  $100 \text{ g/m}^2$ , por ejemplo, papel fino, papel de periódico, papel revestido de peso ligero, papel supercalandrado y tisú.

25 El procedimiento se puede usar en la producción de papel de todos los tipos de pastas papeleras, tanto las que contienen madera como las libres de madera. Los diferentes tipos de suspensiones de fibras que contienen celulosa y las suspensiones, deben contener adecuadamente por lo menos 25% en peso y preferiblemente por lo menos 50% en peso de dichas fibras, basado en sustancia seca. Las suspensiones comprenden fibras procedentes de pasta papelera química, tales como pasta papelera de sulfato, sulfito y organosolv que contienen madera o pasta papelera mecánica, tal como pasta papelera termomecánica, pasta papelera químio-termomecánica, pasta papelera refinada 30 y pasta papelera de madera molida, tanto de madera dura como madera blanda, y puede estar basada también en fibras recicladas, opcionalmente de pastas papeleras destintadas, y mezclas de las mismas. Preferiblemente, la pasta papelera es una pasta papelera que contiene madera, que tiene alto contenido de sales y, por lo tanto, alta conductividad.

35 Los compuestos químicos según la presente invención se pueden añadir a la suspensión celulósica acuosa, o pasta papelera, de una manera convencional y en cualquier orden. Es usualmente preferible añadir el polímero catiónico a la pasta papelera antes de añadir la composición acuosa que contiene sílice, incluso si se puede usar el orden de adición opuesto. Es además preferible añadir el polímero catiónico antes de una etapa de cizalla, que se puede seleccionar de bombeo, mezclado, limpieza, etc., y añadir la composición acuosa que contiene sílice después de esa etapa de cizalla.

40 La composición acuosa que contiene sílice se puede usar, como agente de floculación en el tratamiento de agua para la producción de agua potable o como tratamiento medioambiental de aguas, por ejemplo, en lagos. La composición se puede usar también como agente de floculación en el tratamiento de aguas residuales o barros residuales.

45 La invención se ilustra además por medio de los siguientes ejemplos, sin pretender que limiten su alcance. Las partes y porcentajes se refieren a partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente, y todas las disoluciones son acuosas, a menos que se indique otra cosa. Las unidades son métricas.

#### Ejemplo 1

50 Se prepararon muestras de ensayo de composiciones acuosas que contienen sílice según la invención, mezclando una disolución acuosa de condensado de formaldehído-sulfonato de naftaleno (FSN) con un sol de sílice que contiene partículas basadas en sílice en diferentes dosis bajo agitación moderada. También, se prepararon muestras de referencia bajo las mismas condiciones que las muestras de ensayo. Se ultrafiltró una muestra de FSN y el producto obtenido (FSN I) tenía una concentración de 12% en peso y se diluyeron las muestras hasta una concentración de 5% en peso y tenían una conductividad de 12 mS/cm. Se dializó otra muestra de FSN y el producto obtenido (FSN II) tenía una concentración de 12% en peso y se diluyeron las muestras hasta una 55 concentración de 5% en peso y tenían una conductividad de 12 mS/cm. Se diluyeron muestras de FSN (FSN III) sin tratar hasta una concentración de 5% en peso y tenían una conductividad de 25 mS/cm. Todas las conductividades en los ejemplos se midieron a una concentración de 10% en peso de FSN. Las sílices usadas en los siguientes ejemplos están todas definidas, a continuación, en la Tabla 1.

## ES 2 464 573 T3

Tabla 1

5	Sílice I	Sol de sílice del tipo descrito en la patente de EE.UU. 5.447.604 que tiene una relación en moles SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O de 10, superficie específica de 870 m <sup>2</sup> /g, valor S de 35% y contenido de sílice de 10,0% en peso.
10	Sílice II	Sol de sílice del tipo descrito en la patente de EE.UU. 5.603.805 que tiene una relación en moles SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O de 45, superficie específica de 850 m <sup>2</sup> /g, aluminio modificado con aluminato de sodio hasta un grado de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 0,25%, valor S de 20% y contenido de sílice de 8,0% en peso.
10	Sílice III	Sol de sílice del tipo descrito en la patente de EE.UU. 6.083.997 que tiene una relación en moles SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O de 17 obtenido mezclando silicato de sodio que tiene una relación en moles SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O de 3,4, un contenido de sílice de 15% en peso con poli(ácido silícico) (PAS), que tiene un contenido de sílice de 6,0% en peso.

### Ejemplo 2

En los siguientes ejemplos, se añadieron muestras de ensayo de condensado de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice en diferentes dosis a una pasta papelera de ensayo, para evaluar el rendimiento de la composición como agente de drenaje. El rendimiento de drenaje se avaluó por medio de un analizador dinámico de drenaje (ADD), disponible de Akribi, Suecia. El ADD mide el tiempo de drenaje de un volumen determinado de pasta papelera a través de una malla metálica cuando se retira un tapón y se aplica vacío a la cara de la malla mecánica opuesta a la cara sobre la que está presente la pasta papelera.

En los ejemplos se añadió un polímero catiónico a la pasta papelera antes que las composiciones acuosas que contienen sílice según la invención o la referencia aniónica.

Se prepararon muestras de ensayo a partir de las mezclas de FSN II y Sílice I a diferentes relaciones, las cuales se sometieron a ensayo en una pasta papelera de ensayo que contenía madera con un pH de 7,6, una conductividad de 5,0 mS/cm, y una consistencia de 1,43 g/l. La pasta papelera se agitó en una cuba con deflectores a una velocidad de 1.500 rpm a lo largo del ensayo.

En el ensayo se añadieron 20 kg/t (20 kg/tonelada) de almidón catiónico (C1), que era un almidón catiónico de patata con un contenido de nitrógeno de 0,5%, obtenido por la cuaternización de almidón de patata nativa con cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropil-dimetil-bencil-amonio, después de 30 segundos de agitación se añadió la mezcla aniónica, seguido de 15 segundos de agitación antes del drenaje.

Como referencia se usó Sílice I. Todas las muestras se diluyeron hasta 0,5% de sólidos antes de los ensayos. Las relaciones y resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de		
		1 kg/t	2 kg/t	3 kg/t
Sílice I		26,0	23,9	20,0
FSN II + Sílice I	0,25:1	25,5	19,1	15,3
FSN II + Sílice I	0,67:1	21,6	15,5	12,5
FSN II + Sílice I	1:1	20,4	14,9	12,7
FSN II + Sílice I	1,5:1	19,3	13,8	12,3
FSN II + Sílice I	4:1	17,0	12,3	13,3

### Ejemplo 3

Se prepararon muestras de ensayo a partir de FSN II y Sílice II. Como referencia se usó Sílice II. Todas las muestras se diluyeron hasta 0,5% de sólidos antes de la evaluación del drenaje, el cual se realizó como en el Ejemplo 2, con la misma pasta papelera y con 20 kg/t de C1. Las relaciones y resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de		
		1 kg/t	2 kg/t	3 kg/t
Sílice II		25,5	22,0	18,7
FSN II + Sílice II	0,25:1	-	17,1	-
FSN II + Sílice II	0,67:1	-	14,6	-
FSN II + Sílice II	1:1	20,4	13,0	11,1
FSN II + Sílice II	1,5:1	18,6	13,2	12,1
FSN II + Sílice II	4:1	16,1	12,7	12,1

Ejemplo 4

5 Se prepararon muestras de ensayo a partir de FSN I y Sílice I. Como referencia se usó Sílice I. Las muestras se diluyeron hasta 0,5% de sólidos y se realizaron los ensayos de drenaje como en el Ejemplo 1. Se añadieron 20 kg/t de C1 a la pasta papelera. La pasta papelera era una pasta papelera que contenía madera que tenía una conductividad de 5,0 mS/cm, una consistencia de 1,52 g/l y un pH de 7,8. Las relaciones y tiempos de drenaje se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de			
		1 kg/t	2 kg/t	3 kg/t	4 kg/t
Sílice I		34,0	29,2	25,8	24,0
FSN I + Sílice I	0,25:1	30,1	22,4	17,6	14,0
FSN I + Sílice I	0,67:1	26,9	17,7	13,3	12,2
FSN I + Sílice I	1:1	25,0	16,1	12,0	12,1
FSN I + Sílice I	1,5:1	22,1	14,6	12,5	13,0
FSN I + Sílice I	4:1	18,9	13,5	12,7	14,0

10

Ejemplo 5

15 Se prepararon muestras de ensayo a partir de FSN I y Sílice I. Como referencia se usó Sílice I. El procedimiento de preparación fue el mismo que en los ejemplos previos. La conductividad de la pasta papelera que contenía madera fue de sólo 0,5 mS/cm. La cantidad de C1 fue de 30 kg/t en todos los ensayos. El tiempo de drenaje para el almidón catiónico añadido solo fue de 22 segundos. Las relaciones y tiempos de drenaje se resumen en la Tabla 5.



Tabla 5

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de			
		1 kg/t	2 kg/t	3 kg/t	4 kg/t
Sílice I		19,1	16,0	13,2	9,7
FSN I + Sílice I	0,25:1	14,3	11,6	9,4	8,5
FSN I + Sílice I	0,67:1	14,3	10,0	9,2	8,2
FSN I + Sílice I	1:1	13,7	9,9	8,5	8,5
FSN I + Sílice I	1,5:1	12,2	9,9	8,7	8,6
FSN I + Sílice I	4:1	12,0	10,4	9,7	9,7

Ejemplo 6

5 Se prepararon muestras de ensayo a partir de FSN I y Sílice I. Como referencia se usó Sílice I. La pasta papelera que contenía madera tenía una conductividad de 5,0 mS/cm, una consistencia de 1,52 g/l y un pH de 7,8. Al inicio del ensayo, se añadió a la pasta papelera 3 kg/t de una poliacrilamida catiónica (PAM-C), la cual se preparó por la polimerización de acrilamida (90% en moles) y cloruro de acriloxi-etil-dimetil-bencil-amonio (10% en moles), y tiene un peso molecular de aproximadamente 6.000.000. Después de 30 segundos de agitación se añadieron las composiciones de FSN I y Sílice I, seguido de 15 segundos de agitación antes del drenaje. Las composiciones de FSN I y Sílice I se diluyeron hasta 0,5% de sólidos y la PAM-C hasta 0,1% de sólidos, antes de la adición a la pasta papelera. Las relaciones y tiempos de drenaje se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de	
		0,5 kg/t	1,0 kg/t
Sílice I		14,4	10,3
FSN I + Sílice I	0,25:1	11,2	8,9
FSN I + Sílice I	0,67:1	10,3	9,1
FSN I + Sílice I	1:1	10,0	9,5
FSN I + Sílice I	1,5:1	10,4	9,7

Ejemplo 7

15 Se prepararon muestras de ensayo a partir de FSN III y Sílice I, y de FSN III y Sílice III. Se realizó una evaluación del drenaje de las muestras como en los ejemplos previos, en una pasta papelera de alta conductividad con una conductividad de 5,0 mS/cm. Se añadió C1 en una cantidad de 20 kg/t a la pasta papelera. Las relaciones y tiempos de drenaje se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de	
		1 kg/t	3 kg/t
FSN III + Sílice III	0,077:1	34,2	21,2
FSN III + Sílice III	0,15:1	31,0	18,0
FSN III + Sílice I	0,2:1	29,9	17,7
FSN III + Sílice III	0,2:1	29,2	16,4
FSN III + Sílice I	0,3:1	27,9	16,2
FSN III + Sílice III	0,3:1	28,0	14,6

Los resultados muestran que la composición acuosa que contiene sílice según la invención tiene propiedades de drenaje mejoradas.

5 Ejemplo 8

Se prepararon muestras de ensayo de composiciones de FSN I y Sílice I, y de FSN III y Sílice III. Como referencia se usaron Sílice I y Sílice III. Se realizó una evaluación del drenaje de las muestras como en los ejemplos previos, en una pasta papelera de alta conductividad con una conductividad de 5,0 mS/cm. Se añadió C1 en una cantidad de 20 kg/t a la pasta papelera. Las relaciones y tiempos de drenaje se resumen en la Tabla 8.

10 Tabla 8

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de	
		2 kg/t	3 kg/t
Sílice I		27,2	24,3
Sílice III		26,8	20,9
FSN III + Sílice III	0,077:1	27,3	21,2
FSN III + Sílice III	0,15:1	23,1	18,0
FSN I + Sílice I	0,2:1	21,4	15,8
FSN I + Sílice I	0,3:1	20,7	15,1
FSN III + Sílice III	0,2:1	20,7	16,4
FSN III + Sílice III	0,3:1	20,2	14,6

Los resultados muestran que las composiciones acuosas que contienen sílice según la invención tienen propiedades de drenaje mejoradas.

Ejemplo 9

15 Se preparó una poliacrilamida aniónica de alto peso molecular (PAM-A), con peso molecular de aproximadamente 10 a 20 millones, que contiene aproximadamente 30% en moles de grupos aniónicos, en forma de una emulsión de

5 agua en aceite invertida y diluida con agua hasta una concentración de 0,1%. La PAM-A se mezcló con 0,1% de Sílice I en tres diferentes relaciones de PAM-A a Sílice I de 2:1, 1:1 y 0,5:1. Se prepararon composiciones de FSN III y Sílice III (a) añadiendo un silicato de sodio diluido (15% de SiO<sub>2</sub> y relación SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 3,4) a FSN III (como una disolución acuosa al 30%) con agitación. A esta mezcla se añadió poli(ácido silícico), con una concentración de 6,0% de SiO<sub>2</sub> a un pH de 2,5, con agitación durante 20 minutos. El poli(ácido silícico) se preparó a partir de silicato de sodio diluido, que se hizo circular a través de una columna llena de resina de intercambio iónico, catiónica fuerte, saturada de hidrógeno.

Se preparó la mezcla de FSN III y Sílice III (b) mezclando FSN III con poli(ácido silícico) con agitación durante 5 minutos y, a continuación, se añadió esta mezcla al silicato de sodio con agitación durante 20 minutos.

10 Se realizó una evaluación del drenaje de las muestras de este ejemplo sobre una pasta papelera de alta conductividad (5,0 mS/cm). Antes de las mezclas aniónicas, se añadió a la pasta papelera un almidón catiónico (C2), que era un almidón catiónico de patata con un contenido de nitrógeno de 0,7%, obtenido por la cuaternización de almidón de patata nativa con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-dimetil-bencil-amonio. El C2 se añadió en una cantidad de 12 kg/t. Se obtuvieron los siguientes tiempos de drenaje:

15 Tabla 9

Muestra	Relación	Tiempo de drenaje (seg) a la dosis de
		2,0 kg/t
PAM-A		33,0
Sílice I		16,9
PAM-A / Sílice I	0,5:1	28,7
PAM-A / Sílice I	1:1	25,5
PAM-A / Sílice I	2:1	29,4
FSN III / Sílice III a	0,38:1	22,0
FSN III / Sílice III a	1,9:1	21,0
FSN III / Sílice III a	9:1	17,7
FSN III / Sílice III b	0,5:1	23,0
FSN III / Sílice III b	9:1	16,8

#### Ejemplo 10

20 Se determinó la estabilidad de almacenamiento de las diferentes mezclas de FSN y sílice. Las muestras de FSN se desalinizaron mediante el uso de ultrafiltración (FSN I) con una conductividad de 12 mS/cm medida a 10% en peso de sólidos, antes de mezclar con la sílice para formar las composiciones acuosas. El FSN III sin tratar se mezcló con sílice con fines de comparación. Todas las composiciones acuosas obtenidas y las muestras de referencia se almacenaron según el siguiente procedimiento:

en un refrigerador durante 9 semanas; a continuación

en un horno a una temperatura de 40°C durante 3 semanas;

25 en un horno a una temperatura de 60°C durante 1 semana; y

en un horno a una temperatura de 80°C durante 6 semanas.

## ES 2 464 573 T3

El tiempo total de almacenamiento fue de 20 semanas. Los tiempos de almacenamiento se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10

Muestra	Relación	Sustancia activa (SiO <sub>2</sub> + FSN)	Tiempo de formación de gel
FSN III + Sílice III	0,15:1	7,2%	gel tras 14 semanas
FSN I + Sílice III	0,15:1	7,2%	sin gel tras 20 semanas
FSN I + Sílice III	0,2:1	7,3%	sin gel tras 20 semanas

5 Las muestras sin formación de gel mostraron mejor estabilidad que las muestras con formación de gel, e incluso no mostraron un incremento de la viscosidad.

### Ejemplo 11

10 Se prepararon muestras de ensayo de mezclas de FSN III y Sílice I, y de mezclas de FSN III y Sílice III. Como referencia se usó Sílice III. Se realizó una evaluación ADD de las muestras en una pasta papelera de alta conductividad con una conductividad de 5,0 mS/cm. Se añadió C1 en una cantidad de 20 kg/t a la pasta papelera. Los tiempos de drenaje se resumen en la Tabla 11.

Tabla 11

Muestra	Tiempos de drenaje (segundos)
	1 kg/t
Sol de sílice III	32,1
Sol de sílice III con 7,7% de FSN III	34,2
Sol de sílice III con 7,7% de FSN III	29,4
Sol de sílice III con 15% de FSN III	31,0
Sol de sílice III con 15% de FSN III	30,7

Los resultados muestran que las mezclas que contenían la Sílice I han recibido tiempo de drenaje mejorados en comparación con la Sílice III. La Sílice I era un sol de sílice estabilizado con metal alcalino.

## REIVINDICACIONES

1. El procedimiento para la fabricación de papel a partir de una suspensión que contiene fibras celulósicas, y opcionalmente cargas, que comprende añadir a la suspensión por lo menos un polímero catiónico orgánico y una composición acuosa que contiene sílice, que comprende un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno, que tiene una conductividad inferior a 20 mS/cm y partículas aniónicas basadas en sílice, que comprende partículas basadas en sílice en forma de agregado o microgel, teniendo la composición una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en el intervalo de 0,2:1 a 90,1 y conteniendo un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en una cantidad de por lo menos 0,01% en peso, basado en el peso total de la composición acuosa que contiene sílice y en donde la composición contiene igual o menos de 10% en peso de agente de encolado reactivo con celulosa.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno tiene una conductividad inferior a 15 mS/cm.
3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde la composición acuosa que contiene sílice tiene una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en el intervalo de 0,2:1 a 85,1.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde las partículas aniónicas basadas en sílice tienen una superficie específica en el intervalo de 300 a 1.300 m<sup>2</sup>/g.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el polímero catiónico orgánico es almidón catiónico o poli(acrilamida) catiónica.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el polímero catiónico orgánico tiene por lo menos un grupo aromático.
7. La composición acuosa que contiene sílice para usar como un agente de floculación en la producción de pulpa y papel y purificación de agua, que comprende un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno, que tiene una conductividad inferior a 20 mS/cm y partículas aniónicas basadas en sílice, que comprende partículas basadas en sílice en forma de agregado o microgel, teniendo la composición una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en el intervalo de 0,2:1 a 90,1 y conteniendo un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en una cantidad de por lo menos 0,01% en peso, basado en el peso total de la composición acuosa que contiene sílice y en donde la composición contiene igual o menos de 10% en peso de agente de encolado reactivo con celulosa.
8. La composición según la reivindicación 7, en donde el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno tiene una conductividad inferior a 15 mS/cm.
9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, en donde la composición acuosa que contiene sílice tiene una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en el intervalo de 0,2:1 a 85,1.
10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde las partículas aniónicas basadas en sílice tienen una superficie específica en el intervalo de 300 a 1.300 m<sup>2</sup>/g.
11. Un método para la preparación de una composición acuosa que contiene sílice, que comprende mezclar en presencia de igual o menos de 10% en peso de agente de encolado reactivo con celulosa, un condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno que tiene una conductividad inferior a 20 mS/cm con un sol basado en sílice acuosa estabilizada con metal alcalino que tiene un valor S en el intervalo de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50%, que contiene partículas basadas en sílice en forma de agregado aniónico o microgel, para proporcionar una composición acuosa que contiene sílice que tiene una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en el intervalo de 0,2:1 a 90,1, y que contiene condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno y partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en una cantidad de por lo menos 0,01% en peso.
12. El método según la reivindicación 11, en donde el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno tiene una conductividad inferior a 15 mS/cm.
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, que comprende desalinizar la disolución acuosa de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno.
14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde la composición acuosa que contiene sílice tiene una relación en peso de condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno a partículas basadas en sílice, calculada como SiO<sub>2</sub>, en el intervalo de 0,2:1 a 85,1.

15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en donde las partículas aniónicas basadas en sílice tienen una superficie específica en el intervalo de 300 a 1.300 m<sup>2</sup>/g.
16. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11-15, en donde el sol tiene un valor S en el intervalo de 5 a 50% antes de mezclar con el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno.
- 5 17. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 11-16, en donde el sol tiene un valor S en el intervalo de 8 a 45% antes de mezclar con el condensado aniónico de formaldehído-sulfonato de naftaleno.