

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 139**

51 Int. Cl.:

D21H 23/76 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2004 E 04805815 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014 EP 1740769**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de papel y cartón, nuevos agentes de retención y de escurrido correspondientes y papeles y cartones así obtenidos**

30 Prioridad:

29.04.2004 FR 0404582

12.07.2004 FR 0451503

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

21.11.2014

73 Titular/es:

S.P.C.M. SA (100.0%)

ZAC de Milieux

42160 Andrézieux Bouthéon , FR

72 Inventor/es:

FAUCHER, GATIEN;

HUND, RENÉ y

JEHN-RENDU, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 523 139 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

Procedimiento de fabricación de papel y cartón, nuevos agentes de retención y de escurrido correspondientes y papeles y cartones así obtenidos

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel, cartón o análogos empleando por lo menos tres agentes de retención y de escurrido, a saber, un agente principal, uno o incluso dos agentes secundarios y un agente terciario. Tiene también por objeto los papeles y cartones obtenidos por este procedimiento. Se refiere además al uso de polímeros aniónicos orgánicos reticulados específicos como agente terciario de retención.

Los sistemas de retención basados en micropartículas ya son conocidos en el procedimiento de fabricación de papel. Tienen la función de mejorar la retención, el escurrido y la formación durante la formación de la hoja.

Por la técnica anterior se conocen:

- la patente US-A-3052595, en la que se propone asociar la bentonita (inorgánica, dividida en micropartículas) con una poliacrilamida lineal (agente principal de retención)
- la patente EP-A-235893, en la que se describe la adición de un polímero catiónico de peso molecular elevado (agente principal de retención), después una etapa de cizallamiento, después la adición de bentonita (agente secundario de retención). Según esta patente, el polímero debería ser esencialmente lineal (sin ayuda intencionada del agente de ramificación),
- la patente US-A-5180473 y también el artículo de Watanabe & col. (Pulp Gijitzu Times, páginas de 17 a 21, marzo de 1989) se refieren al uso de un sistema de tipo "dual" de un polímero (agente principal de retención) y después de una micropartícula orgánica (agente secundario de retención). Se indica (col. 3, 1.65) que las micropartículas (aniónicas o catiónicas) deben tener el tamaño más uniforme y fino posible.

Cabe señalar que, como en el caso de los sistemas de retención en los que se emplean micropartículas minerales, los expertos desde 1989 ya saben que el tamaño de las micropartículas orgánicas es un indicativo directo del poder de aglomeración de las partículas y por lo tanto de la retención (que permite en particular aumentar la disponibilidad de sitios cargados, aniónicos o catiónicos).

Siguiendo las enseñanzas de Watanabe se han publicado posteriormente:

- la patente EP-A-462365, relativa también al uso de un polímero (agente principal de retención) y de una micropartícula orgánica (agente secundario de retención), caracterizado porque el tamaño medio de la micropartícula debe ser inferior a 750 nm,
- en el documento WO 02/33171 y en la misma línea de la patente recién citada (p. 7, 1.16+) se propone el uso combinado además del polímero catiónico orgánico (agente principal de retención) con una partícula inorgánica (agente secundario de retención) y una partícula aniónica orgánica (agente terciario de retención), que debe tener un tamaño inferior a 750 nm. Se trata de un sistema trial, es decir, un sistema en el que hay tres tipos de agentes de retención,
- en el documento WO 98/29604 se describe el uso de un polímero catiónico (agente principal de retención) y después de un polímero aniónico orgánico ramificado, totalmente soluble en agua y que tiene una viscosidad intrínseca (IV) superior a 3 dl/g (agente secundario de retención). Según este documento, el uso de un polímero aniónico reticulado como agente secundario de retención en lugar de un polímero lineal permitiría mejora a la vez la formación y la retención de la hoja. Además, en este documento y en la división EP-B-1 167 458 se distingue entre la noción de polímero ramificado y la de polímero reticulado. Por ejemplo, tomando en consideración las enseñanzas del documento EP-A-374 458, un polímero obtenido por polimerización en fase inversa de un monómero aniónico hidrosoluble en presencia de un agente reticulante, cuya concentración se sitúa entre aprox. 6 y 25 ppm molares, en ausencia de agentes de transferencia, está necesariamente reticulado. Tal como se desprende del documento EP-B-1 167 392, esto significa, pues, que con una concentración de agente reticulante inferior a 6 ppm molares y en ausencia de un agente de transferencia, el polímero aniónico obtenido está ramificado, mientras que entre el intervalo de 6 a 25 ppm molares, es necesaria la presencia de un agente de transferencia para obtener un polímero ramificado. De ello se deduce que para concentraciones superiores de agentes reticulante, el polímero estará forzosamente reticulado, si no hay agentes de transferencia. Otro criterio que permite distinguir entre las dos nociones de ramificado y reticulado consiste en el cálculo de la tangente delta, parámetro descrito en los documentos. En la práctica, los polímeros cuya tangente delta es inferior a 0,7 están reticulados, mientras que en caso inverso están ramificados. Por lo tanto, los polímeros publicados sobre todo en los ejemplos de 57A a 59A del documento EP-A-374 458, obtenidos en presencia de 6,9, 11,6 y 23,2 ppm molares de agente reticulante, respectivamente, y en ausencia de agente de transferencia, cuyas tangentes delta se sitúan en 0,54, 0,32 y 0,51, respectivamente, corresponden en realidad a polímeros no completamente solubles en agua, es decir, a polímeros reticulados. Se propone igualmente en el documento WO 98/29604 el uso de un agente secundario de retención en forma de mezcla de polímeros aniónicos. En tal hipótesis, o bien cada uno de los polímeros reproduce las características del polímero aniónico especificado (ramificado, totalmente soluble en agua, viscosidad superior a 3

dl/g y tangente delta superior a 0,7), o bien la mezcla global reproduce estas características. En esta última hipótesis es evidente que una mezcla globalmente ramificada será como máximo una mezcla de polímeros ramificados y de polímeros lineales, lo cual significa por esta misma razón que una mezcla de polímeros reticulados y de polímeros lineales no puede desembocar en la obtención de una mezcla ramificada,

5 - en los documentos EP-A-1 228 273 y WO 01/34909 se describen sistemas similares al mencionado en el documento EP-A-950 138, a menos que se trate de un sistema trial. Con mayor precisión, está previsto introducir la bentonita o un material silíceo, antes o después del polímero aniónico.

10 La empresa solicitante ha constatado que el uso de un polímero reticulado de tamaño estándar como agente de retención, mezclado eventualmente con un polímero aniónico o anfótero, en lugar de otros polímeros orgánicos de la técnica anterior, da muy buenos resultados por lo menos en términos de formación y también en ciertos casos en términos de retención y de escurrido.

15 La invención tiene, pues, como objeto un procedimiento de fabricación de papel, cartón o similares, que consiste en:
- en primer lugar añadir a la suspensión de fibras por lo menos un agente principal de retención, constituido por un (co)polímero catiónico,

- después eventualmente cizallar los copos obtenidos,
este procedimiento se caracteriza porque a continuación se añaden a la suspensión, por separado o en forma de mezcla, en un sentido o en el otro:

20 - por lo menos un agente secundario de retención elegido entre el grupo formado por los derivados de sílice y los polímeros aniónicos orgánicos o anfóteros,

- por lo menos un agente terciario de retención constituido por un polímero aniónico orgánico reticulado, de tamaño superior o igual a 1 micra y que presenta una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g.

25 Tal como se ha podido constatar con la lectura de la técnica anterior, los expertos estaban disuadidos desde hacía mucho tiempo del uso como agente secundario de retención de un compuesto de tamaño elevado y/o de escasa superficie específica, porque estas características llevan asociado un escaso poder de aglomeración.

30 Los expertos estaban disuadidos del uso de polímeros de peso molecular bajo (viscosidad intrínseca baja), porque estos ya son conocidos por presentar características escasas en términos de retención y de escurrido.

35 Por estos conocimientos que parecen prohibitivos, el riesgo de fracaso era, pues, importante. Esto explica el hecho de que no se haya empleado la tecnología de la invención, dirigida a utilizar en un sistema de "micropartículas" un polímero aniónico orgánico reticulado de tamaño superior o igual a 1 micra y de viscosidad intrínseca baja.

40 Uno de los méritos de la invención consiste en haber elaborado un procedimiento de fabricación de pasta de papel, en el que no hay ningún impedimento específico relativo al procedimiento de preparación del agente terciario, que se obtiene por un procedimiento clásico de polimerización en dispersión, que no requiere ninguna precaución particular en lo que respecta a las condiciones de polimerización.

45 Por razones de comercialización se intentará proponer un agente terciario en la forma más concentrada posible, con preferencia en dispersión, que los expertos conocen bien. Esta forma tiene la ventaja de no necesitar el uso de cantidades elevadas de tensioactivos. El agente terciario se realiza, pues, ya sea en emulsión inversa o de "agua en aceite", ya sea en dispersión acuosa también llamada "emulsión de agua en agua".

50 Tal como se ha dicho antes, la invención se refiere a un procedimiento perfeccionado que consiste en añadir como agente de retención principal a la suspensión o masa de fibras o pasta de papel a flocular por lo menos un polímero catiónico, a continuación en añadir, mezclado o no, por lo menos un agente secundario de retención y por lo menos un agente terciario de retención aniónico orgánico reticulado, diferente del agente secundario, de tamaño superior o igual a 1 micras y de viscosidad intrínseca baja (inferior a 3 dl/g).

55 Las adiciones del agente principal de retención y de los agentes secundario y terciario se realizan por separado o no mediante una etapa de cizallamiento, por ejemplo mediante la bomba de mezclado llamada "fan pump". En este ámbito se remite a la descripción de la patente US-4,753,710 y también a una amplia técnica anterior que tratan del punto de la adición del agente de retención con respecto a las etapas de cizallamiento existentes en la máquina, sobre todo a la patente US-3,052,595; Unbehend, TAPPI, vol. 59, nº 10, octubre de 1976; Luner, 1984 Papermakers Conference o Tappi, abril de 1984, pp. 95-99; Sharpe, Merck and Co. Inc., Rahway, NJ, EE.UU., en torno a 1980, capítulo 5: "Polyelectrolyte retention aids"; Britt, Tappi, vol. 56, octubre de 1973, p. 46 y sig.; Waech, Tappi, marzo de 1983, pp. 137; y además a la patente US-4,388,150.

60 El procedimiento de la invención permite obtener una retención claramente mejorada y sin efecto inverso. Se mejoran igualmente las propiedades de escurrido, lo cual constituye una característica suplementaria de este perfeccionamiento, sin deteriorar la calidad de la formación de la hoja.

Esta selección de una partícula aniónica orgánica de tamaño superior o igual a 1 micra, de viscosidad intrínseca baja y reticulada permite conseguir un nivel de prestaciones no igualado hasta el presente en la aplicación papelera para la retención total y de las cargas y para el escurrido.

5 El procedimiento de la invención puede adoptar diversas formas de realización.

En un primer modo de realización se añade a la suspensión un solo agente secundario de retención, constituido por uno o varios derivados de sílice, con ventaja por la bentonita. En este caso, el agente terciario de retención se añade por separado, en el mismo punto o en un punto distinto, antes o después que el agente secundario.

10 A lo largo de la descripción y en las reivindicaciones, la expresión "un solo agente secundario" significa que dicho agente puede contener diversos productos con la condición de que sean de la misma índole. Tal es el caso, por ejemplo, cuando el agente secundario está constituido por uno o varios derivados de sílice.

15 En el segundo modo de realización se añade a la suspensión un solo agente secundario de retención constituido por uno o varios polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos, diferentes del agente terciario de retención. En tal hipótesis, los agentes secundario y terciario de retención pueden formar una mezcla, que entonces se inyecta en este punto. Tal será el caso en general cuando los dos productos se encuentran en formas físicas compatibles.

20 En el tercer modo de realización se añaden a la suspensión dos agentes secundarios de retención, a saber uno o varios derivados de sílice y uno o varios polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos diferentes del agente terciario de retención.

25 En este caso y al igual que previamente, de modo esencial por razones de simplificación del proceso industrial, cuando el agente terciario y uno de los agentes secundarios están en una forma física que hace compatible su mezcla, estos se emplearán con preferencia en forma de mezcla. Cualquiera que sea la solución adoptada, el objetivo consiste en reducir el número de bombas de inyección necesarias para el proceso con el fin de simplificar su puesta en práctica.

30 Los agentes de retención principal, secundario y terciario se describirán a continuación con mayor detalle.

A. Agente principal de retención: el polímero catiónico

De modo ventajoso, en la práctica el agente principal de retención catiónico es un polímero catiónico basado en:

35 - por lo menos un monómero catiónico etilénico no saturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros de tipo (met)acrilato de dialquilaminoalquilo, dialquilaminoalquil-metacrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternarios y ácidos. Cabe citar en particular el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC);

40 - eventualmente por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida y/o uno de sus derivados sustituidos y/o la N-isopropilacrilamida y/o N,N-dimetilacrilamida y/o la N-vinilformamida y/o la N-vinilacetamida y/o la N-vinilpirrolidona,

45 - eventualmente por lo menos un monómero acrílico, alílico o vinílico hidrófobo, elegido entre el grupo formado por los derivados de la acrilamida, como son las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida, y también las N,N-dialquilacrilamidas, como es la N,N-dihexilacrilamida y/o los derivados del ácido acrílico, como son los acrilatos y metacrilatos de alquilo,

- eventualmente un agente de ramificación/reticulación.

50 Opcionalmente, el agente principal de retención podrá ser también de naturaleza anfótera y llevará cargas aniónicas asociadas con las cargas catiónicas, dichas cargas aniónicas las aportarán los monómeros aniónicos, por ejemplo el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido vinil-sulfónico y sus sales.

55 Este polímero no necesita el desarrollo de un proceso de polimerización especial. Puede obtenerse por cualquier técnica de polimerización, que los expertos conocen bien: la polimerización en gel, la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) y posterior etapa de destilación y/o de secado por atomización, la polimerización en suspensión, la polimerización en solución, etc.

60 Se podrá efectuar la ramificación y/o la reticulación con preferencia durante (o eventualmente después de) la polimerización, en presencia de un agente ramificador/reticulante y eventualmente de un agente de transferencia. A continuación se indica una lista no limitante de agentes ramificadores/reticulantes: la metilenobisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glicoxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por

ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi, o cualquier otro medio que permita la ramificación, que los expertos ya conocen.

5 De modo bien conocido, una optimización de las condiciones de la polimerización (la cantidad del agente ramificador/reticulante empleado, la concentración de la materia activa a polimerizar, la temperatura de polimerización, el tipo y la cantidad de los iniciadores, el eventual agente de transferencia) permite obtener el polímero en función de lo que se desee, ya sea un polímero ramificado, ya sea un polímero reticulado.

10 En la práctica, el agente ramificador será la metilenobisacrilamida (MBA), que se introduce en una cantidad comprendida entre cinco y diez mil (entre 5 y 10000) partes por millón en peso, con preferencia entre 5 y 1000.

Se encontrará seguidamente una lista no limitante de agentes de transferencia: el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico, el mercaptoetanol, etc.

15 Los expertos sabrán elegir la mejor combinación en función de su propio criterio y conocimientos y de la presente descripción, así como de los ejemplos siguientes.

20 El polímero catiónico se caracteriza porque tiene una viscosidad intrínseca (IV) superior a 2 dl/g y un valor máximo sin limitación.

25 De modo ventajoso, la cantidad de polímero catiónico que se introduce en la suspensión a flocular está comprendida entre treinta y mil gramos de polímero activo por tonelada de pasta seca (30 y 3000 g/t), es decir, entre el 0,003 por ciento y el 0,3 por ciento. Se ha observado que si la cantidad es inferior al 0,003 % no se obtiene ninguna retención significativa. De igual manera, si esta cantidad supera el 0,3 % no se observa ninguna mejora notable. La cantidad del agente principal de retención introducida se situará con preferencia entre el 0,01 y el 0,05 por ciento (0,01 y 0,05 %) de la cantidad de pasta seca, es decir, entre 150 g/t y 500 g/t.

30 La inyección o la introducción del agente principal de retención según la invención se efectúa antes de la etapa eventual del cizallamiento en la pasta de papel (o la masa de fibras a flocular), más o menos diluida según la práctica de los expertos, y por lo general en la pasta de papel diluida o "thin stock", es decir, en una pasta diluida hasta aprox. el 0,7 - 1,5 % de las materias sólidas, por ejemplo las fibras de celulosa, las cargas eventuales y los diversos aditivos habituales de la fabricación del papel.

35 Una variante de la invención se refiere a la introducción fraccionada, se introducirá una parte del polímero catiónico según la invención en el momento de la etapa de preparación de la pasta espesa o "thick stock" a razón aprox. del 5 % o más de materias sólidas, o incluso durante la preparación de la pasta espesa antes de la etapa del cizallamiento.

40 B. Agente secundario de retención

Estos agentes comprenden con preferencia, pero sin un criterio limitador, solos o en forma de mezclas:

45 - los derivados de sílice, por ejemplo las partículas de sílice, cuyas partículas provienen de hectoritas, de esmectitas, de montmorillonitas, de nontronitas, de saponitas, de sauconitas, de hormitas, de atapulgitas o de sepiolitas, los derivados de tipo silicato, aluminosilicato o borosilicato, las zeolitas, las caolinitas o las sílices coloidales modificadas o no. Este tipo de agentes secundarios se introduce con preferencia inmediatamente antes de la caja de cabeza, en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 0,5 por ciento (del 0,01 al 0,5 %) en peso seco, porcentajes referidos al peso seco de la suspensión de fibras,

50 - los polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos, reticulados, ramificados o lineales, y diferentes del agente terciario de retención. De modo ventajoso, en la práctica será un (co)polímero con preferencia lineal de por lo menos un monómero etilénico aniónico no saturado, elegido entre el grupo formado por monómeros por ejemplo del tipo el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido vinil-sulfónico y sus sales que presentan una viscosidad UL superior a 2, con preferencia superior a 4 y con un valor máximo sin limitación.

55 Este tipo de agentes secundarios se introduce con preferencia inmediatamente antes de la caja de cabeza, en una cantidad comprendida entre 30 y 1000 g/t en peso de materia activa de polímero con respecto al peso seco de la suspensión de fibras de la pasta de papel, con preferencia entre 30 y 600 g/t.

60 C. Agente terciario de retención: la dispersión aniónica orgánica reticulada de tamaño superior o igual a 1 micra y de baja viscosidad intrínseca

En la práctica, el agente terciario de retención es un polímero aniónico orgánico caracterizado porque está reticulado, tiene un tamaño de partícula superior o igual a 1 micra y una viscosidad intrínseca baja, inferior a 3 dl/g.

Más en particular, la invención se refiere a dispersiones de polímeros orgánicos provistos de motivos o unidades aniónicas, obtenidos en forma de dispersión, que contienen por ejemplo del 10 al 80 % en peso de por lo menos un polímero aniónico reticulado, de tamaño de partícula superior o igual a 1 micra y de viscosidad intrínseca baja (inferior a 3 dl/g).

Por el término "dispersión" o términos análogos referidos al polímero empleado según la invención, los expertos entenderán que se indica ya sea una composición que consta de una fase aceite continua, una fase acuosa discontinua y por lo menos un emulsionante, de tipo aceite en agua, ya sea una composición que como fase continua contiene una salmuera (agua + sales) y por lo menos un agente estabilizante.

Los agentes terciarios de retención de la presente invención se obtienen empleando un agente reticulante para la reticulación, que los expertos conocen bien, con preferencia en ausencia de agentes de transferencia.

Con mayor exactitud, los agentes terciarios de retención se obtienen por polimerización (o bien copolimerización, que ambas en todo el texto y en las reivindicaciones se indican como "polimerización") de por lo menos un monómero aniónico y eventualmente otros monómeros no iónicos o catiónicos, en presencia de un agente reticulante. Tienen que presentar una carga global aniónica.

Los expertos sabrán encontrar a partir de sus conocimientos y mediante ensayos de rutina las mejores condiciones de polimerización a aplicar para obtener un polímero final que tenga la viscosidad intrínseca que se desea.

Además es también posible concentrar el polímero por cualquiera de las técnicas conocidas, por ejemplo por destilación azeotrópica, precipitación, secado de atomización (secado por pulverización), etc.

Según la presente invención se ha descubierto de manera sorprendente que un nuevo grupo de dispersiones aniónicas orgánicas permite alcanzar un nivel de prestaciones no igualado hasta el presente para la retención y el escurrido.

Según un modo de realización preferido, el copolímero se obtiene a partir de:

- del 10 al 100 % molar de por lo menos un monómero provisto de carga aniónica,
- del 0 al 90 % molar de por lo menos un monómero provisto de carga neutra y/o catiónica,
- la concentración de polimerización se sitúa con preferencia entre el 20 y el 50 %, y
- y de un agente reticulante. La concentración del agente de reticulación será con preferencia superior a 5 ppm, con ventaja 15 ppm.

Se encontrará a continuación una lista no limitante de monómeros que pueden utilizarse:

a. los monómeros etilénicos aniónicos no saturados que contienen un grupo funcional ácido carboxílico (ej: ácido acrílico, ácido metacrílico y sus sales), que contienen un grupo funcional ácido sulfónico (ej: ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y sus sales),

b. los monómeros no iónicos: la acrilamida, la metacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilformamida, la N-vinilacetamida, la N-vinilpirrolidona, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico y/o los monómeros catiónicos: cabe citar en particular y de modo no limitante el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizados o salinizados, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC).

Es importante notar que, en asociación con estos monómeros, es también posible emplear monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que lleven un grupo funcional hidrófobo. Cuando se emplean, estos monómeros intervendrán en cantidades muy bajas, inferiores al 20 % molar, con preferencia al 10 % molar, y se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de la acrilamida, por ejemplo las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida y también las N,N-dialquilacrilamidas, por ejemplo la N,N-dihexilacrilamida, los derivados de ácido acrílico, por ejemplo los acrilatos y metacrilatos de alquilo.

Se encontrará a continuación una lista no limitante de reticulantes: la metilenobisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi, o cualquier otro medio que permita la reticulación, que los expertos ya conocen.

El agente terciario de retención se introduce en la suspensión de manera muy especialmente preferida en una cantidad de 30 g/t a 1000 g/t en peso de materia activa (polímero), con respecto al peso seco de la suspensión de fibras, con preferencia de 30 g/t a 600 g/t.

5 Tal como se ha indicado previamente se podrá utilizar la partícula del polímero ya sea en forma de suspensión, disuelta o "inversa" en agua, ya sea en forma de solución en agua del polvo obtenido después del secado de dicha dispersión.

10 En un modo ventajoso de realización se añade a la suspensión de fibras un coagulante antes de añadir el agente principal de retención.

15 Como saben bien los expertos, el uso de este tipo de productos permite mejorar mucho más las prestaciones de retención en dosis (de material activo) comprendidas entre 0,01 y 10 kg/t y con preferencia entre 0,03 y 3 kg/t. Se citará en especial a título de ejemplo los coagulantes elegidos entre el grupo formado por los coagulantes inorgánicos, por ejemplo el policloruro de aluminio (PAC), el sulfato de aluminio, el policlorosulfato de aluminio, y los coagulantes orgánicos, entre ellos los polímeros basados en el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), las poliaminas cuaternarias obtenidas por condensación de una amina primaria o secundaria con la epíclorhidrina, los polímeros provistos de grupos funcionales de tipo vinilamina o las resinas de tipo dicianodiamida. Estos coagulantes pueden utilizarse solos o en forma de mezclas y añadirse con preferencia a la pasta espesa.

20 Se notará que la adición de los agentes de retención secundario y terciario puede efectuarse en cualquier orden de introducción, en forma de mezcla o no.

25 La invención se refiere también al uso de un polímero aniónico orgánico reticulado, de tamaño superior o igual a 1 micra y que presenta una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g, eventualmente mezclado con uno o varios polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos, diferentes de dicho polímero aniónico orgánico reticulado, como agente de retención en un proceso de fabricación de papel de cartón o de productos similares.

30 En un caso particular, la invención tiene también por objeto un agente terciario o secundario de retención, constituido por lo menos por un polímero aniónico orgánico reticulado, de tamaño superior o igual a 1 micra y que presenta una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g, eventualmente mezclado con uno o varios polímeros aniónicos orgánicos lineales.

35 Los ejemplos que siguen ilustran la invención, pero sin limitar su alcance.

1. Método para medir el tamaño de partícula y la viscosidad intrínseca

40 a. Las mediciones de los tamaños de partícula se realizan con un aparato HORIBA de la serie LA-900 por difracción de la luz láser.

b. Las mediciones de la viscosidad intrínseca se realizan por el método definido en la norma ISO 1628/1, de octubre de 1988: "Principios directores de normalización de métodos de determinación del índice de viscosidad y del índice límite de viscosidad de polímeros en solución diluida".

45 c. Medición de la viscosidad UL: la viscosidad UL se mide con un viscosímetro Brookfield de tipo LVT provisto de un adaptador UL, cuyo módulo gira a 60 revoluciones por minuto (un 0,1 % en peso de polímero en una solución salina de cloruro sódico 1M).

50 d. Las medidas de formación:

- tabla 3: evaluación visual (Frm). Puntuación de formación de hojas obtenidas: 1 = excelente, homogénea; 2 = buena, fundida; 3 = media, turbia; 4 = mala, revuelta o agitada.

55 - tabla 4: medición del índice de formación (LT index) mediante un aparato de detección de la estructura iluminada al trasluz (llamado "épairmètre") de 2 dimensiones: cuando más bajo es el valor, tanto mejor será la formación de la hoja.

2. Presentación de los polímeros

60 A. Agente principal de retención: el polímero catiónico

En los ejemplos que siguen se emplean los polímeros siguientes:

agente principal	tipo	composición	carácter catiónico	presencia de agente de	viscosidad UL	RI
------------------	------	-------------	--------------------	------------------------	---------------	----

ES 2 523 139 T3

de retención				reticulación		
AP1	(polim. en gel) polvo	AM/ADC	10 % molar	no	4,2	3 %
AP2	emulsión inversa	AM/ADC	10 % molar	sí	3,5	35 %
AP3	emulsión de agua en agua	AM/ADC	10 % molar	no	4,1	2 %
AP4	emulsión de agua en agua	AM/ADC	10 % molar	sí	3,2	38 %
AP5	emulsión inversa	AM/APTAC	20 % molar	no	3,6	2 %

en la que:

- AM = acrilamida
- ADC = acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con cloruro de metilo
- APTAC = cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio
- agente de ramificación o reticulación = metilenobisacrilamida
- ganancia iónica = $RI = ((X - Y) / Y) \times 100$

en la que X = carácter iónico después del cizallamiento en meq./g

Y = carácter iónico antes del cizallamiento en meq./g

B. Agente terciario de retención: la dispersión de polímero aniónico orgánico reticulado

A excepción de la E3, todas las partículas se preparan por la técnica de polimerización en emulsión inversa sobre la base del 30 % molar de acrilamida y el 70 % molar de acrilato amónico.

* La E3 se realiza en dispersión acuosa (emulsión de "agua en agua"), con un 50 % molar de acrilamida y un 50 % molar de ácido acrílico.

partículas	reticulante: MBA (ppm en peso)	agente de transferencia: hipofosfito (ppm en peso)	diámetro partícula (micras)	viscosidad intrínseca
E1	50	0	1,0	2,5
X1	50	0	0,7	2,3
E3*	50	0	5	2,8
E4	100	0	1,1	2,2
E5	10	0	1,0	2,9
E6	200	10	1,2	2,1
X7	partícula aniónica orgánica reticulada, comercializada por la empresa Ciba con la marca Polyflex CP3		0,2	1,8
E8	5	0	1,0	2,5
X9	50	0	1,1	3,5
X10	0	100	1,3	2,8
X11	5	10	1,2	10

Los ejemplos E se refieren a agentes terciarios de retención de la invención. Los ejemplos X son ejemplos de referencia.

3. Procedimiento de ensayo de las emulsiones

Se han efectuado diferentes ensayos en un recipiente (de drenaje) de tipo "Britt Jar" con una pasta formada por una mezcla de:

- un 70 % de pasta kraft de árboles caducifolios blanqueados
- un 10 % de pasta kraft de árboles resinosos blanqueados
- un 20 % de pasta mecánica
- un 20 % de carbonato cálcico natural
- se drena o se cuele en medio neutro con un 2 % de una emulsión de alquil-ceteno dímero.

Se diluye la pasta utilizada hasta una consistencia del 1,5 5. Se sacan 2,24 g de material seco de la pasta, equivalentes a 149 g de pasta del 1,5 %, y después se diluyen hasta el 0,4 5 con agua clara. Se introduce un volumen de 560 ml de esta pasta diluida en el cilindro de plexiglás de la probeta automatizada y se inicia la operación.

Operación en el "britt jar" con agitación a 1000 rpm (revoluciones por minuto):

T = 0s: adición eventual del coagulante

T = 70s: adición del agente principal de retención

T = 80s: adición del agente secundario de retención

T = 85s: adición del agente terciario de retención

5 T = 90s: eliminación de los primeros 20 ml, correspondientes al volumen muerto, después se sacan 100 ml exactamente por filtración para realizar el ensayo en el "britt jar".

Entonces se realizan los ensayos siguientes:

- % de FPAR: retención de cenizas de primer paso, en porcentaje

- % de FPR: retención de primer paso, en porcentaje (retención total)

10 - CSF: medición del grado de escurrido de la pasta (norma TAPPI T 227OM-94).

En cada uno de estos análisis, los valores más elevados corresponden a las mejores prestaciones.

4. Resultados

15

Tabla 1. Comparación entre los diferentes sistemas de retención

nº		agente principal de retención	agente(s) de retención		dosificación respectiva (kg/t)	% de FPAR	% de FPR	CSF
			secundario	terciario				
0		en blanco			-	0,00	70,05	421
1	-	AP1	-	-	0,3	31,80	78,37	430
2	-	AP1	bentonita	-	0,3/2	46,74	81,46	451
3	-	AP1	sílice coloidal	-	0,3/2	34,94	78,39	443
4	-	AP1	X7	-	0,3/0,4	40,46	78,80	422
5	-	AP1	bentonita	X7	0,3/2/0,4	57,70	82,80	471
6	-	AP1	bentonita	E8	0,3/2/0,4	60,50	83,00	479
7	-	AP1	bentonita	X9	0,3/2/0,4	59,71	79,91	473
8	-	AP1	bentonita	E1	0,3/2/0,4	66,06	84,18	492
9	-	AP1	sílice coloidal	E1	0,3/2/0,4	56,72	82,08	457
10	-	AP1	X7	E1	0,3/0,4/0,4	65,41	84,25	463
11	coagulante	AP1	bentonita	E1	1/0,3/2/0,4	85,49	91,45	611
12	-	AP1	(PL+E1) añadidos en forma de mezcla (90/10)		0,3/0,4	85,89	91,54	550
13	coagulante	AP1	(PL+E1) añadidos en forma de mezcla (90/10)		0,3/0,4	90,23	94,12	577

20 PL = copolímero aniónico lineal (30 % molar de acrilato sódico, 70 % molar de acrilamida); viscosidad UL = 8,2 (IV = 25).

El coagulante de la tabla 1 es un policloruro de aluminio, dosificado a razón de 1 kg/t.

Comentarios a los resultados

25

Para un agente principal de retención determinado, el uso en asociación con un agente secundario de retención y un agente terciario de retención de la invención mejora de manera global y significativa la eficacia del procedimiento de fabricación del papel, en retención y en escurrido.

30 Se constata en particular que:

- la asociación de un agente terciario de la invención con bentonita (ensayo 8 / ensayos 2, 5, 6 y 7) permite obtener prestaciones no igualadas hasta el presente

35 - por otro lado, la asociación de un agente terciario de la invención con sílice coloidal (9 / 3) o con una micropartícula orgánica, como es el Polyflex CP3 (10 / 4), desemboca en niveles de retención y de escurrido superiores a los que se obtienen con sistemas comparables.

Los ensayos 5, 6, 7 y 8 demuestran el rol esencial que desempeñan los criterios de tamaño de dispersión y viscosidad intrínseca.

40

Tabla 2. Estudio comparativo relativo a la naturaleza de los agentes terciarios de retención

nº	agente principal de retención	agente(s) de retención		dosificación respectiva (kg/t)	% de FPAR	% de FPR	CSF
		secundario	terciario				
8	AP1	bentonita	E1	0,3/2/0,4	66,06	84,18	492
14	AP1	bentonita	E3	0,3/2/0,4	61,36	83,77	479
15	AP1	bentonita	E4	0,3/2/0,4	62,83	83,89	485
16	AP1	bentonita	E5	0,3/2/0,4	61,52	81,99	479
17	AP1	bentonita	E6	0,3/2/0,4	63,02	83,97	487
18	AP1	bentonita	X2	0,3/2/0,4	60,14	82,78	476
5	AP1	bentonita	X7	0,3/2/0,4	57,70	82,80	471
6	AP1	bentonita	E8	0,3/2/0,4	60,50	83,00	479
7	AP1	bentonita	X9	0,3/2/0,4	59,71	79,91	473
19	AP1	bentonita	X10	0,3/2/0,4	53,21	79,31	452

Comentarios a los resultados

5 Los ensayos demuestran que la prestación de las partículas no guarda relación con su tamaño, lo cual contradice los conocimientos y las expectativas de los expertos. Solo las partículas de la invención, que llevan asociadas a la vez un tamaño superior a 1 micra, un grado de reticulación y una viscosidad intrínseca inferior a 3, permiten presentar una eficacia superior en cuanto a la retención total y a la retención de las cargas y en cuanto al escurrido.

10

Tabla 3. Estudio comparativo relativo a la dosificación de los agentes secundarios de retención

nº	agente principal de retención	agente(s) de retención		dosificación respectiva (kg/t)	% de FPAR	% de FPR	CSF	Frm
		secundario	terciario					
0	en blanco			-	0,00	70,05	421	1
2	AP1	bentonita	-	0,3/2	46,74	81,46	452	3
8	AP1	bentonita	E1	0,3/2/0,4	66,06	84,18	492	3
20	AP1	bentonita	E1	0,3/1/0,4	62,24	84,17	485	2
21	AP1	bentonita	E1	0,3/2/0,2	58,94	82,47	473	3
22	AP1	bentonita	E1	0,3/1/0,2	65,96	83,91	486	1

Comentarios a los resultados

15 El uso de una dispersión orgánica según la invención como agente terciario de retención permite disminuir la dosificación del agente secundario de retención sin afectar las prestaciones del proceso.

20 Además y de manera muy sorprendente, la formación de la hoja no se altera y en algunos casos incluso se mejora con la utilización de un agente terciario de la invención y esto a pesar del aumento de las prestaciones de escurrido (que lo más frecuente redundaría en detrimento de la formación de la hoja).

Tabla 4. Estudio comparativo relativo a la naturaleza del agente principal de retención

nº	agente principal de retención	agente(s) de retención		dosificación respectiva (kg/t)	% de FPAR	% de FPR	CSF
		secundario	terciario				
8	AP1	bentonita	E1	0,3/2/0,4	66,06	84,18	492
23	AP2	bentonita	E1	0,3/2/0,4	70,17	85,73	494
24	AP3	bentonita	E1	0,3/2/0,4	65,10	84,03	489
25	AP4	bentonita	E1	0,3/2/0,4	69,97	85,59	493
26	AP2	sílice coloidal	E1	0,3/2/0,4	57,18	80,36	454
27	AP3	sílice coloidal	E1	0,3/2/0,4	54,25	79,87	450
28	AP4	sílice coloidal	E1	0,3/2/0,4	56,77	80,04	457
29	AP4	X7	E1	0,3/2/0,4	67,18	83,27	465
30	AP5	E1	bentonita	0,3/2/0,4	69,92	85,18	487

25

Comentarios a los resultados

30 La partícula orgánica según la invención empleada como agente terciario de retención no resulta afectada de modo significativo por la naturaleza del agente principal de retención (8, 21-23; 24-26; 27). Tampoco el orden de introducción de los agentes de retención secundario y terciario es ahora un criterio de distinción (28).

En conclusión, a pesar de la viscosidad intrínseca baja y del tamaño de partícula grande, superior a 1 micra, se constata que, en asociación con otro agente secundario de retención, la combinación de la invención aporta una ganancia neta en retención de carga y en retención total y demuestra ser superior a los sistemas existentes previamente.

5

Tabla 5. Estudio comparativo relativo a la naturaleza del coagulante

nº	coagulante	agente principal de retención	agente(s) de retención		dosificación respectiva (kg/t)	% de FPAR	% de FPR
			secundario	terciario			
31	-	AP1	bentonita	E1	0,3/1/0,3	63,27	83,79
32	poliamina*	AP1	bentonita	E1	0,4/0,3/1/0,3	85,04	91,50
33	PolyDADMAC#	AP1	bentonita	E1	0,4/0,3/1/0,3	85,51	90,52
34	poliamina* + PAC (50/50)	AP1	bentonita	E1	0,4/0,3/1/0,3	86,91	90,66
35	PolyDADMAC# + PAC (50/50)	AP1	bentonita	E1	0,4/0,3/1/0,3	86,25	89,57
36	PAC	AP1	bentonita	E1	0,4/0,3/1/0,3	82,99	88,54
37	polivinilamina	AP1	bentonita	E1	0,4/0,3/1/0,3	87,02	92,27

10 * = resina de epíclorhidrina + dimetilamina
= homopolímero de DADMAC

Comentarios a los resultados

15 Para un sistema de retención de la invención dado, el uso de un coagulante mejora de manera global y significativa la eficacia del proceso de fabricación del papel.

Tabla 6. Estudio comparativo relativo al uso de varios agentes secundarios

nº	agente principal de retención	agente(s) de retención		dosificación respectiva (kg/t)	% de FPAR	% de FPR	Frm
		secundario	terciario				
0	en blanco			-	0,00	70,05	175,9
38	AP1	bentonita	E1	0,3/2/0,3	64,31	84,02	190,5
39	AP1	bentonita	X7	0,3/2/0,3	53,12	81,67	193,2
40	AP1	bentonita	X11	0,3/1/0,3	56,07	82,17	230,3
41	AP1	bentonita + PL	E1	0,3/2-0,27/0,03	86,39	91,01	209,2
42	AP1	bentonita	PL+E1 (80/20)	0,3/1/0,3	87,11	91,44	211,6
43	AP1	bentonita	PL+E1 (10/90)	0,3/1/0,3	75,23	86,45	196,7

20

Se constata que:

- solo la utilización de los polímeros de la invención permite obtener a la vez prestaciones elevadas no solo en retención, sino también en formación
- la asociación de polímeros reticulados de la invención con un segundo agente secundario de retención de tipo polímero aniónico lineal, además de la bentonita, permite mejorar de modo notable la retención teniendo como contrapartida simple un deterioro muy limitado y aceptable industrialmente de la formación de la hoja.

25

Esto permite proponer un sistema de retención multicomponente ligero y ajustable a los objetivos del industrial papelerero (prestaciones de productividad y calidad de producción).

30

Se notará que el polímero ramificado (ensayo 40) empleado como agente terciario presenta características diferentes, tal como se ha demostrado de forma indiscutible en el preámbulo de esta solicitud, de las que tiene una mezcla de polímero lineal + polímero ramificado y conduce a resultados inferiores.

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de papel, cartón o productos similares, que consiste en:

- 5 - en primer lugar añadir a la suspensión de fibras por lo menos un agente principal de retención, constituido por un (co)polímero catiónico,
 - después eventualmente cizallar los copos obtenidos,
 - ajustar seguidamente a la suspensión, por separado o en forma de mezcla, en un sentido o en otro:
 10 - por lo menos un agente secundario de retención elegido entre el grupo formado por los derivados de sílice y los polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos,
 - por lo menos un agente de retención terciario constituido por un polímero aniónico orgánico reticulado, de tamaño superior o igual a 1 micra,
 caracterizado porque el agente terciario presenta una viscosidad intrínseca inferior a 3 dl/g.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade a la suspensión un solo agente secundario de retención constituido por uno o varios derivados de sílice.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade a la suspensión un solo agente secundario de retención, constituido por uno o varios polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos, diferentes del agente terciario de retención.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden a la suspensión dos agentes secundarios de retención, a saber uno o varios derivados de sílice y uno o varios polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos, diferentes del agente terciario de retención.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 ó 4, caracterizado porque los polímeros aniónicos o anfóteros orgánicos se inyectan en forma de mezcla con el agente terciario de retención.

30 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque:

- el agente terciario de retención se prepara en forma de dispersión y se introduce en la pasta de papel en una concentración de 30 a 1000 g/t en peso de materia activa de polímero, cantidad referida al peso seco de la suspensión de fibras de pasta de papel, con preferencia de 30 a 600 g/t y porque
 35 - el agente secundario de retención es:
 - un derivado de sílice, elegido entre el grupo que abarca las partículas de sílice, por ejemplo las bentonitas que provienen de hectoritas, de esmectitas, de montmorillonitas, de nontronitas, de saponitas, de sauconitas, de hormitas, de atapulgitas o de sepiolitas; los derivados de tipo silicato, aluminosilicato o borosilicato, las zeolitas, las caolinitas o las sílices coloidales modificadas o no; y se introduce en una cantidad comprendida entre el 0,01 y el 0,5 por ciento (del 0,01 al 0,5 %) en peso seco, porcentajes referidos al peso seco de la
 40 suspensión de fibras,
 - y/o un polímero aniónico o anfótero orgánico, que se introduce en una cantidad comprendida entre 30 y 1000 g/t en peso de materia activa de polímero con respecto al peso seco de la suspensión de fibras, con preferencia entre 30 y 600 g/t.

45 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo agente secundario de retención es un polímero lineal aniónico orgánico.

50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero lineal aniónico orgánico es un (co)polímero de por lo menos un monómero etilénico aniónico no saturado, elegido entre el grupo formado por monómeros por ejemplo del tipo el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido vinil-sulfónico y sus sales que presentan una viscosidad UL superior a 2, con preferencia superior a 4.

55 9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente principal de retención es un polímero catiónico basado en:

- por lo menos un monómero catiónico etilénico no saturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros de tipo (met)acrilato de dialquilaminoalquilo, dialquilaminoalquil-metacrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternarios y ácidos;
 60 - eventualmente por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida y/o uno de sus derivados sustituidos y/o la N-isopropilacrilamida y/o N,N-dimetilacrilamida y/o la N-vinilformamida y/o la N-vinilacetamida y/o la N-vinilpirrolidona; y/o aniónico elegido entre el grupo formado por el ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropanosulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido vinil-sulfónico y sus sales;

- 5 - eventualmente por lo menos un monómero acrílico, alílico o vinílico hidrófobo, elegido entre el grupo formado por los derivados de la acrilamida, como son las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida, y también las N,N-dialquilacrilamidas, como es la N,N-dihexilacrilamida y/o los derivados del ácido acrílico, como son los acrilatos y metacrilatos de alquilo,
 - eventualmente un agente de ramificación/reticulación.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente principal de retención tienen una viscosidad intrínseca (IV) superior a 2 dl/g.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente terciario de retención es un polímero basado en:
- 15 - por lo menos un monómero etilénico aniónico no saturado, elegido entre el grupo formado por los monómeros que contienen un grupo funcional ácido carboxílico y sus sales, por ejemplo el ácido acrílico, ácido metacrílico, y/o los monómeros que contienen un grupo funcional ácido sulfónico y sus sales, p por ejemplo el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
 - eventualmente por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida y/o la metacrilamida y/o la N-isopropilacrilamida y/o la N,N-dimetilacrilamida y/o la N-vinilformamida y/o la N-vinilacetamida
 20 - y un agente de reticulación.
- 25 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 ú 11, caracterizado porque el agente de ramificación o reticulación se elige entre el grupo formado por la metilenobisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi.
- 30 13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el agente de ramificación o reticulación elegido es la MBA y se introduce en una concentración superior o igual a 5 ppm (partes por millón) en peso de los monómeros y con preferencia superior o igual a 15 ppm.
- 35 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente secundario de retención es una bentonita semisódica, empleada en una cantidad del 0,1 al 0,5 % en peso seco, cantidad referida al peso seco de la suspensión de fibras.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de agente principal de retención que se introduce está comprendida entre el 0,003 y el 0,3 % en peso de materia activa de polímero, porcentajes referidos a la pasta seca, con preferencia entre el 0,01 y el 0,05 %.
- 45 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque antes de añadir el agente principal de retención se añade un coagulante a la suspensión.
- 50 17. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el coagulante se elige entre el grupo formado por el policloruro de aluminio (PAC), el sulfato de aluminio, el policlorosulfato de aluminio y los coagulantes orgánicos, por ejemplo:
 - los polímeros basados en el cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC),
 - las poliaminas cuaternarias obtenidas por condensación de una amina primaria o secundaria con la epíclorhidrina, los polímeros provistos de grupos funcionales de tipo vinilamina o las resinas de tipo dicianodiamida.