



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 531 739

51 Int. Cl.:

**D21H 21/10** (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 21.11.2006 E 06824565 (3)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 07.01.2015 EP 1969183

(54) Título: Un procedimiento para la producción de papel

(30) Prioridad:

30.12.2005 EP 05113091

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 18.03.2015

(73) Titular/es:

AKZO NOBEL N.V. (100.0%) Postbus 9300, Velperweg 76/6824 BM 6800 SB Arnhem , NL

(72) Inventor/es:

SOLHAGE, FREDRIK; CARLÉN, JOAKIM y JOHANSSON, BIRGITTA

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

#### **DESCRIPCIÓN**

Un procedimiento para la producción de papel

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel que comprende añadir un polisacárido catiónico, un polímero P2 que es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en polímeros aniónicos basados en sílice, y polímeros aniónicos basados en acrilamida solubles en agua y dispersables en agua, a una suspensión acuosa celulósica después de todos los puntos de alta cizalla que comprenden etapas de bombeo y de limpieza donde las etapas de bombeo y de limpieza comprenden bombas, tamices a presión y centrífugos, y deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.

#### 10 Antecedentes

15

20

En la técnica de la fabricación de papel, una suspensión acuosa que contiene fibras celulósicas, y cargas y aditivos opcionales, denominada pasta papelera, se alimenta a través de bombas, tamices y equipos limpiadores, los cuales someten a la pasta papelera a fuerzas de alta cizalla, a una caja de entrada la cual expulsa la pasta papelera sobre una tela de alambre de conformación. Se drena el agua de la pasta papelera a través de la tela de alambre de conformación de forma que se da lugar a la formación de una banda de papel húmeda sobre la tela de alambre, banda que posteriormente se deshidrata y seca en la sección de prensado de la máquina de papel. Los compuestos auxiliares de drenaje y retención se introducen convencionalmente en puntos diferentes en el flujo de pasta papelera con el fin de facilitar el drenaje y aumentar la adsorción de partículas finas tales como fibras, cargas y aditivos sobre las fibras de celulosa para que sean retenidas con las fibras sobre la tela de alambre. Ejemplos de compuestos auxiliares de drenaje y retención convencionalmente usados incluyen polímeros orgánicos, materiales inorgánicos, y sus combinaciones.

Los documentos EP 0 234513 A1, WO 91/07543 A1, WO 95/33097 A1 y WO 01/34910 A1 describen el uso de almidón catiónico y un polímero aniónico en procedimientos de fabricación de papel. Sin embargo, no hay nada descrito acerca de añadir ambos de estos compuestos a la suspensión después de todos los puntos de alta cizalla.

25 Para los fines de la técnica anterior se hace referencia a los documentos US 6033525A, US 4066495A, WO 00/11267A, EP 490425A, WO 97/04168A, EP 522940A, US 2003/139517 A1, y US 4750974A.

Sería además ventajoso ser capaces de proporcionar un procedimiento de fabricación de papel con más mejoras en el drenaje, la retención y la conformación.

#### La invención

30 Según la presente invención se ha encontrado que el drenaje puede mejorarse sin ningún daño significativo en la retención y formación del papel, o incluso con mejoras en la retención y formación del papel, mediante un procedimiento para producir papel que comprende: (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas, (ii) añadir a la suspensión después de todos los puntos de alta cizalla que comprenden etapas de bombeo y de limpieza donde las etapas de bombeo y limpieza comprenden bombas, tamices a presión y tamices centrífugos: un polisacárido catiónico y un polímero P2 que es un polímero aniónico seleccionado del grupo que 35 consiste en polímeros aniónicos basados en sílice, y polímeros aniónicos basados en acrilamida solubles en agua y dispersables en agua; y un polímero P1 que es un polímero catiónico seleccionado de polímeros catiónicos basados en acrilamida, y, (iii) deshidratar la suspensión obtenida para formar papel. La presente invención proporciona mejoras en el drenaje y retención en la producción de papel a partir de todos los tipos de pastas papeleras, en 40 particular pastas papeleras que contienen pasta mecánica o reciclada, y pastas papeleras que tienen altos contenidos de sales (alta conductividad) y sustancias coloidales, y en procedimientos de fabricación de papel con un alto grado de cierre del circuito de aguas blancas, es decir extenso reciclado de las aguas blancas y suministro limitado de aqua limpia. Por este medio, la presente invención hace posible aumentar la velocidad de la máquina de papel y usar menores dosificaciones de polímeros para dar los correspondientes efectos de drenaje y/o retención, 45 que de este modo conduce a un procedimiento mejorado de fabricación de papel y a beneficios económicos.

La expresión "compuesto auxiliar de drenaje y de retención", según se emplea en la presente memoria, se refiere a uno o más componentes, que cuando se añaden a la suspensión celulósica acuosa, dan un mejor drenaje y retención que los que se obtienen cuando no se añaden los citados uno o más componentes.

El polisacárido catiónico según esta invención puede seleccionarse de cualquier polisacárido conocido en la técnica que incluye, por ejemplo, almidones, gomas guar, celulosas, quitinas, quitosanos, glicanos, galactanos, glucanos, gomas xantano, pectinas, mananos, dextrinas, preferiblemente almidones y gomas guar. Ejemplos de almidones adecuados incluyen patata, maíz, trigo, tapioca, raíz, maíz céreo, cebada, etc. Convenientemente, el polisacárido catiónico es dispersable en agua o, preferiblemente, soluble en agua.

Particularmente, los polisacáridos adecuados según la invención incluyen los que comprenden la fórmula estructural general (I):

$$R_1$$
 (I)

I X

 $P-(-A-N^+-R_2)_n$ 

I  $R_3$ 

donde P es un residuo de un polisacárido; A es un grupo adjunto al átomo de N en el residuo polisacárido, convenientemente una cadena de átomos que comprende átomos de C e H, y opcionalmente átomos de O y/o N, usualmente un grupo alquileno con de 2 a 18 y convenientemente 2 a 8 átomos de carbono, opcionalmente interrumpidos o sustituidos por uno o más heteroátomos, por ej. O o N, por ej. un grupo alquilenoxi o un grupo hidroxi propileno (- CH<sub>2</sub> - CH(OH) - CH<sub>2</sub> - ); R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo, convenientemente alquilo, que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, convenientemente 1 ó 2 átomos de carbono; n es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 300.000, convenientemente de 5 a 200.000 y preferiblemente de 6 a 125.000 o, alternativamente, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> junto con el átomo de N forman un grupo aromático que contiene de 5 a 12 átomos de carbono; y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico, usualmente un haluro como cloruro.

5

10

15

20

30

35

40

45

50

Los polisacáridos catiónicos según la invención también pueden contener grupos aniónicos, preferiblemente en una cantidad menor. Tales grupos aniónicos pueden introducirse en el polisacárido por medio de tratamiento químico o estar presentes en el polisacárido natural.

El peso molecular promedio en peso del polisacárido catiónico puede variar dentro de amplios límites dependientes de, entre otros, el tipo de polímero usado, y usualmente es al menos aproximadamente 5.000 y con frecuencia al menos 10.000. Más con frecuencia, es superior a 150.000, normalmente superior a 500.000, convenientemente superior a aproximadamente 700.000, preferiblemente superior a aproximadamente 1.000.000 y lo más preferiblemente superior a aproximadamente 2.000.000. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 200.000.000, usualmente 150.000.000 y convenientemente 100.000.000.

El polisacárido catiónico puede tener un grado de sustitución catiónico ( $DS_c$ ) que varía en un amplio intervalo dependiente de, entre otros, el tipo de polímero usado;  $DS_c$  puede ser de 0,005 a 1,0, usualmente de 0,01 a 0,5, convenientemente de 0,02 a 0,3, preferiblemente de 0,025 a 0,2.

Usualmente, la densidad de carga del polisacárido catiónico está dentro del intervalo de 0,05 a 6,0 meq/g de polímero seco, convenientemente de 0,1 a 5,0 y preferiblemente de 0,2 a 4,0.

El polímero P2 según la presente invención es un polímero aniónico el cual se selecciona del grupo que consiste en polímeros aniónicos basados en sílice, y polímeros basados en acrilamida solubles en agua y dispersables en agua. Ejemplos de polímeros P2 adecuados incluyen polímeros aniónicos orgánicos e inorgánicos solubles en agua y dispersables en agua.

Pueden prepararse polímeros aniónicos basados en sílice adecuados por policondensación de compuestos silíceos, por ej., ácidos silícicos y silicatos, los cuales pueden homopolimerizarse o copolimerizarse. Preferiblemente, los polímeros aniónicos basados en sílice comprenden partículas aniónicas basadas en sílice que están en el intervalo de tamaño de partícula coloidal. Las partículas aniónicas basadas en sílice son usualmente suministradas en forma de dispersiones acuosas coloidales, denominadas soles. Los soles basados en sílices pueden modificarse y contener otros elementos, por ej., aluminio, boro, nitrógeno, zirconio, galio y titanio, los cuales pueden estar presentes en la fase acuosa y/o en las partículas basadas en sílice. Ejemplos de partículas aniónicas adecuadas basadas en sílice incluyen ácidos polisilícicos, microgeles de ácidos polisilícicos, polisilicatos, microgeles de polisilicatos, sílice coloidal, sílice coloidal modificada con aluminio, polialuminosilicatos, microgeles de polialuminosilicatos, poliborosilicatos, etc. Ejemplos de partículas aniónicas adecuadas basadas en sílice incluyen las descritas en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.388.150; 4.927.498; 4.954.220; 4.961.825; 4.980,025; 5.127.994; 5.176.891; 5.368.833; 5.447.604; 5.470.435; 5.543.014; 5.571.494; 5.573.674; 5.584.966; 5.603.805; 5.688.482; y 5.707.493; las cuales se incorporan de este modo a la presente memoria por referencia.

Ejemplos de partículas aniónicas adecuadas basadas en sílice incluyen las que tienen un tamaño medio de partícula por debajo de aproximadamente 100 nm, preferiblemente por debajo de aproximadamente 20 nm y más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 nm. Como resulta convencional en la química de sílice, el tamaño de partícula se refiere al tamaño medio de las partículas principales, que pueden estar agregadas o no. Preferiblemente, el polímero aniónico basado en sílice comprende partículas aniónicas agregadas basadas en sílice. La superficie específica de las partículas basadas en sílice es convenientemente al menos 50 m²/g y preferiblemente al menos 100 m²/g. En general, la superficie específica puede ser de hasta aproximadamente 1700 m²/g y preferiblemente hasta 1000 m²/g. La superficie específica se mide por medio de titulación con NaOH como es descrito por G.W. Sears en Analytical Chemistry 28 (1956): 12, 1981-1983 y en la Patente de EE.UU. No. 5.176.891 después de la separación apropiada o el ajuste de cualquier compuesto presente en la muestra que

## ES 2 531 739 T3

puede perturbar la titulación tal como las especies de aluminio y boro. De este modo la superficie aportada representa la superficie específica media de las partículas.

En una realización preferida de la invención, las partículas aniónicas basadas en sílice tienen una superficie específica dentro del intervalo de 50 a 1000 m²/g, más preferiblemente de 100 a 950 m²/g. Preferiblemente, las partículas basadas en sílice están presentes en un sol que tiene un valor S en el intervalo de 8 a 50%, preferiblemente de 10 a 40%, que contiene partículas basadas en sílice con una superficie específica en el intervalo de 300 a 1000 m²/g, convenientemente de 500 a 950 m²/g, y preferiblemente de 750 a 950 m²/g, soles que pueden ser modificados como se mencionó anteriormente. El valor S se mide y calcula como es descrito por Iler & Dalton en J. Phys. Chem. 60 (1956), 955-957. El valor S indica el grado de agregación o de formación de microgeles, y un valor pequeño de S es indicativo de un elevado grado de agregación.

5

10

55

En aún otra realización preferida de la invención, las partículas basadas en sílice tienen una alta superficie específica, convenientemente por encima de aproximadamente 1000 m²/g. La superficie específica puede estar en el intervalo de 1000 a 1700 m²/g y preferiblemente de 1050 a 1600 m²/g.

Los polímeros P2 incluyen polímeros basados en acrilamida solubles en agua y dispersables en agua, convenientemente obtenidos polimerizando un monómero aniónico o potencialmente aniónico etilénicamente 15 insaturado o, preferiblemente, una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados, y opcionalmente uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados. Preferiblemente, los monómeros etilénicamente insaturados son solubles en agua. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos 20 etilénicamente insaturados y sus sales, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ej., uno cualquiera de los mencionados anteriormente. La mezcla de monómeros puede contener uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados solubles en aqua. Ejemplos de monómeros no iónicos copolimerizables adecuados incluyen acrilamida y los monómeros anteriormente mencionados basados en acrilamida y en acrilatos y vinilaminas. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más monómeros catiónicos y potencialmente catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua, preferiblemente en cantidades menores. Ejemplos de 25 monómeros catiónicos copolimerizables adecuados incluyen los monómeros representados por la anterior fórmula estructural general (I) y haluros de dialildialquil amonio, por ej., cloruro de dialildimetil amonio. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más agentes de reticulación polifuncionales. La presencia de un agente de reticulación polifuncional en la mezcla de monómeros hace posible la preparación de polímeros P2 que son 30 dispersables en aqua. Ejemplos de agentes de reticulación polifuncionales adecuados incluyen los agentes de reticulación polifuncionales anteriormente mencionados. Estos agentes pueden usarse en las cantidades anteriormente mencionadas. Ejemplos de polímeros aniónicos orgánicos adecuados dispersables en agua incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. No. 5.167.766, la cual se incorpora a la presente memoria por referencia. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos incluyen (met)acrilamida.

- 35 El polímero P2 que es un polímero basado en acrilamida soluble en agua y dispersable en agua, tiene convenientemente un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 500.000. Usualmente, el peso molecular promedio en peso es al menos aproximadamente 1 millón, convenientemente al menos aproximadamente 2 millones y preferiblemente al menos aproximadamente 5 millones. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 50 millones, usualmente 30 millones.
- 40 El polímero P2 que es un polímero basado en acrilamida soluble en agua y dispersable en agua puede tener una densidad de carga de menos que aproximadamente 14 meq/g, convenientemente menos que aproximadamente 10 meq/g, preferiblemente menos que aproximadamente 4 meq/g. Convenientemente, la densidad de carga está en el intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 14,0, preferiblemente de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 10,0 meq/g.
- El polímero P1 según la presente invención es un polímero catiónico seleccionado de polímeros catiónicos basados en acrilamida que convenientemente tienen una densidad de carga de convenientemente al menos 2,5 meq/g, preferiblemente al menos 3,0 meq/g. Convenientemente, la densidad de carga está en el intervalo de 2,5 a 10,0, preferiblemente de 3,0 a 8,5 meq/g.
- El polímero P1 es un polímero catiónico orgánico seleccionado de polímeros catiónicos basados en acrilamida. Preferiblemente, el polímero P1 es soluble en agua.

Ejemplos de polímeros catiónicos adecuados basados en acrilamida incluyen polímeros preparados por polimerización de un monómero catiónico etilénicamente insaturado soluble en agua o, preferiblemente, una mezcla de monómeros que comprenda uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados solubles en aguas y opcionalmente uno o más otros monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua. Ejemplos de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua adecuados incluyen haluros de dialidialquil amonio, por ej., cloruro de dialidimetil amonio y monómeros catiónicos representados por la fórmula estructural general (II):

$$CH_2 = C - R_1$$
  $R_2$  (II)  
 $O = C - A - B - N^+ - R_3$   $X^-$   
 $R_4$ 

donde  $R_1$  es H o  $CH_3$ ;  $R_2$  y  $R_3$  son cada uno H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo, convenientemente alquilo, que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 2 átomos de carbono; A es O o NH; B es un grupo alquilo o alquileno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, convenientemente de 2 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxi propileno;  $R_4$  es H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo, convenientemente alquilo, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 2 átomos de carbono, o un sustituyente que contiene un grupo aromático, convenientemente un grupo fenilo o fenilo sustituido, el cual puede estar unido al átomo de nitrógeno por medio de un grupo alquileno que usualmente tiene de 1 a 3 átomos de carbono, convenientemente 1 a 2 átomos de carbono,  $R_4$  adecuados incluyen un grupo bencilo (- $CH_2$ - $C_6H_5$ ); y  $X^-$  es un contraión aniónico, usualmente un haluro como cloruro.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ejemplos de monómeros apropiados representados por la fórmula general estructural (II) incluyen monómeros cuaternarios obtenidos mediante el tratamiento de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ej., (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo y (met)acrilato de dimetilaminohidroxipropilo, y dialquilaminoalquil (met)acrilamidas, por ejemplo, dimetilaminoetil (met)acrilamida, dietilaminoetil (met)acrilamida, dimetilaminopropil (met)acrilamida, y dietilaminopropil (met)acrilamida, con cloruro de metilo o de bencilo. Los monómeros catiónicos preferidos de la fórmula general (II) incluyen la sal cuaternaria cloruro de acrilato de dimetilaminoetil metilo, la sal cuaternaria cloruro de metacrilato de dimetilaminoetil metilo, la sal cuaternaria cloruro de metacrilato de dimetilaminoetil bencilo.

La mezcla de monómeros puede contener uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados solubles en agua. Ejemplos de monómeros no iónicos copolimerizables adecuados incluyen acrilamida y monómeros basados en acrilamida, por ej., metacrilamida, N-alquil (met)acrilamidas, por ej. N-metil (met)acrilamida, N-etil (met)acrilamida, N-n-propil (met)acrilamida, N-isopropil (met)acrilamida, N-n-butil (met)acrilamida, N-t-butil (met)acrilamida y Nisobutil (met)acrilamida; N-alcoxialquil (met)acrilamidas, por ej. N-n-butoximetil (met)acrilamida, y N-isobutoximetil (met)acrilamida; N,N-dialquil (met)acrilamidas, por ej. N,N-dimetil (met)acrilamida; dialquilaminoalquil (met)acrilamidas; monómeros basados en acrilatos como dialquilaminoalquil (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo; y vinilaminas. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados solubles en aqua, preferiblemente en cantidades menores. La expresión "monómero potencialmente aniónico", como se usa en la presente memoria, se entiende que incluye un monómero que porta un grupo potencialmente ionizable que se transforma en aniónico cuando está incluido en un polímero tras la aplicación a la suspensión celulósica. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos copolimerizables adecuados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ej., ácido (met)acrílico y sus sales, convenientemente (met)acrilato de sodio, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ej. 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, sulfoetil-(met)acrilato, ácido vinilsulfónico v sus sales. estirensulfonato, y paravinil fenol (hidroxi estireno) y sus sales. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos incluyen acrilamida y metacrilamida, es decir (met)acrilamida. El polímero catiónico basado en acrilamida puede referirse a un polímero catiónico preparado a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más de acrilamida y monómeros basados en acrilamida.

El polímero P1 puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000, con frecuencia al menos 50.000. Con más frecuencia, es al menos 100.000 y usualmente al menos aproximadamente 500.000, convenientemente al menos aproximadamente 1 millón y preferiblemente superior a aproximadamente 2 millones. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 30 millones, usualmente 20 millones.

Ejemplos de compuestos auxiliares de drenaje y retención preferidos según la invención incluyen:

- (i) Un polímero P1 que es un polímero catiónico basado en acrilamida, un polisacárido catiónico que es almidón catiónico, y un polímero P2 que son partículas aniónicas basadas en sílice;
- (ii) Un polímero P1 que es un polímero catiónico basado en acrilamida, un polisacárido catiónico que es almidón catiónico, y un polímero P2 que es un polímero aniónico basado en acrilamida soluble en agua o dispersable en agua.

Según la presente invención, el polisacárido catiónico, el polímero P2, y el polímero P1 se añaden a la suspensión celulósica acuosa después de que haya pasado a través de todas las etapas y puntos de alta cizalla mecánica que comprenden etapas de bombeo y de limpieza, donde las etapas de bombeo y de limpieza comprenden bombas, tamices a presión y centrífugos y antes del drenaje. Ejemplos de etapas de alta cizalla incluyen etapas de bombeo y limpieza. Por ejemplo, tales etapas de cizalla están incluidas cuando la suspensión celulósica se pasa a través bombas de paletas, tamices a presión y tamices centrífugos. Convenientemente, el último punto de alta cizalla está en un tamiz centrífugo y, consecuentemente, el polisacárido catiónico, el polímero P2, y el polímero P1 se añaden convenientemente después del tamiz centrífugo. Preferiblemente, después de la adición del polisacárido catiónico, el

## ES 2 531 739 T3

polímero P2 y el polímero P1, la suspensión celulósica se alimenta a la caja de entrada la cual expulsa la suspensión sobre la tela de alambre conformadora para drenar.

Puede ser deseable incluir además materiales adicionales en el procedimiento de la presente invención. Preferiblemente, estos materiales se añaden a la suspensión celulósica antes de que sea pasada a través del último punto de alta cizalla. Ejemplos de tales materiales adicionales incluyen coagulantes poliméricos orgánicos solubles en agua, por ej., poliaminas catiónicas, poliamida-aminas, polietileniminas, polímeros de condensación de diciandiamida y polímeros vinílicos de adición de alto contenido catiónico y bajo peso molecular; y coagulantes inorgánicos, por ei., compuestos de aluminio, por ei., compuestos de aluminio.

5

20

30

35

40

45

50

55

El polisacárido catiónico, el polímero P2, y el polímero P1 pueden añadirse separadamente a la suspensión celulósica. En una realización, el polisacárido catiónico se añade a la suspensión celulósica antes de añadir el polímero P2. En otra realización, el polímero P2 se añade a la suspensión celulósica antes de añadir el polímero catiónico. Preferiblemente, el polisacárido catiónico se añade a la suspensión celulósica antes de añadir el polímero P2. Si se usa el polímero P1, puede añadirse a la suspensión celulósica antes de, simultáneamente con, o después del polisacárido catiónico. Preferiblemente, el polímero P1 se añade a la suspensión celulósica antes o después del polímero P2. Preferiblemente, el polímero P1 se añade a la suspensión celulósica antes del polímero P2.

El polisacárido catiónico, el polímero P2 y el polímero P1 según la invención pueden añadirse a la suspensión celulósica a deshidratar en cantidades que varían dentro de amplios límites. En general, el polisacárido catiónico, el polímero P2, y, opcionalmente, el polímero P1, se añaden en cantidades que dan mejor drenaje y retención que el que se obtiene cuando no se hace la adición.

El polisacárido catiónico se añade usualmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001% en peso, con frecuencia al menos aproximadamente 0,005% en peso, calculada como polímero seco en la suspensión celulósica seca, y el límite superior es usualmente aproximadamente 5,0, convenientemente aproximadamente 2,0 y preferiblemente aproximadamente 1,5% en peso.

Similarmente, el polímero P2 se añade usualmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001% en peso, con frecuencia al menos aproximadamente 0,005% en peso, calculada como polímero seco o SiO<sub>2</sub> seca en suspensión celulósica seca, y el límite superior es usualmente aproximadamente 2,0 y convenientemente aproximadamente 1,5% en peso.

Asimismo, el polímero P1 se añade usualmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001% en peso, con frecuencia al menos aproximadamente 0,005% en peso, calculada como polímero seco en la suspensión celulósica seca, y el límite superior es usualmente aproximadamente 2,0 y convenientemente aproximadamente 1,5% en peso.

El procedimiento de esta invención es aplicable a todos los procedimientos de fabricación de papel y suspensiones celulósicas, y es particularmente útil en la fabricación de papel a partir de una pasta papelera que tiene una alta conductividad. En tales casos, la conductividad de la pasta papelera que es deshidratada sobre la tela de alambre es usualmente al menos aproximadamente 1,5 mS/cm, preferiblemente al menos 3,5 mS/cm, y más preferiblemente al menos 5,0 mS/cm. La conductividad se puede medir mediante un equipo estándar tal como, por ejemplo, un instrumento WTW LF 539 suministrado por Christian Berner.

La presente invención engloba además procedimientos de fabricación de papel en los que las aguas blancas se reciclan extensivamente, o se recirculan, es decir con un alto grado de recirculación de las aguas blancas, por ejemplo en los que se usan de 0 a 30 toneladas de agua limpia por tonelada de papel seco producido, usualmente menos que 20, preferiblemente menos que 15, más preferiblemente menos que 10 y notablemente menos que 5 toneladas de agua limpia por tonelada de papel. El agua limpia puede introducirse en el procedimiento en cualquier etapa; por ejemplo, el agua limpia puede mezclarse con fibras celulósicas con el fin de formar una suspensión celulósica, y el agua limpia puede mezclarse con una suspensión celulósica espesa para diluirla de modo que se forme una suspensión celulósica poco densa a la cual se añaden el polisacárido catiónico, el polímero P2, y el polímero P1 después de todos los puntos de alta cizalla.

El procedimiento según la invención se usa para la producción de papel. El término "papel", según se emplea en la presente memoria, incluye desde luego no solo papel y su producción, sino también otros productos similares de banda, tales como por ejemplo cartón y cartulina y su producción. El procedimiento puede usarse en la producción de papel a partir de diferentes tipos de suspensiones de fibras celulósicas, y las suspensiones deben preferiblemente contener al menos 25% y más preferiblemente al menos 50% en peso de tales fibras, basado en sustancia seca. Las suspensiones pueden basarse en fibras de pasta química, tal como pasta de sulfatos y sulfitos, pasta termomecánica, pasta organosolv, pasta de refinador o pasta de madera triturada tanto de madera dura como de madera blanda, o fibras derivadas de plantas de un año como pasto elefante, bagazo, lino, paja, etc., y también pueden usarse para suspensiones basadas en fibras recicladas. La invención se aplica preferiblemente a procedimientos para fabricar papel a partir de suspensiones que contienen madera.

La suspensión también contiene cargas minerales de tipos convencionales, tales como, por ejemplo, caolín, arcilla, dióxido de titanio, yeso, talco y carbonatos de calcio tanto naturales como sintéticos, tales como, por ejemplo, tiza, mármol molido, carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado. La pasta papelera también puede desde luego contener aditivos para la fabricación de papel de los tipos convencionales, tales como agentes que aumentan la resistencia a la humedad, agentes de apresto, tales como los basados en colofonia, dímeros de ceteno, multímeros de ceteno, anhídridos alquenil succínicos, etc.

Preferiblemente, la invención se aplica en máquinas de papel que producen papel que contiene madera y papel basado en fibras recicladas, tales como SC, LWC y diferentes tipos de papeles para libros y prensa, y en máquinas que producen papeles para imprimir y escribir exentos de madera, queriendo la expresión exentos de madera decir menos que aproximadamente 15% de fibras que contienen madera. Ejemplos de aplicaciones preferidas de la invención incluyen la producción de papel y capas de papel de múltiples capas a partir de suspensiones celulósicas que al menos contienen 50% en peso de fibras mecánicas y/o recicladas. Preferiblemente, la invención se aplica en máquinas de papel que trabajan a una velocidad de 300 a 3000 m/min y más preferiblemente de 500 a 2500 m/min.

La invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos que, sin embargo, no pretenden limitar la misma. Las partes y % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

# **Ejemplos**

5

10

15

20

30

En los ejemplos se usaron los siguientes componentes:

- C-PAM: Representa al polímero P1. Polímero catiónico basado en acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (60% en moles) y cloruro de acriloxietiltrimetil amonio (40% en moles), polímero que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 3 millones y una carga catiónica de aproximadamente 3,3 meq/g.
- C-PS 1: Almidón catiónico modificado con cloruro de 2,3-hidroxipropil trimetil amonio hasta un grado de sustitución catiónico (DS<sub>c</sub>) de 0,05 y que tiene una densidad de carga catiónica de aproximadamente 0,3 meq/g.
- C-PS 2: Almidón catiónico modificado con cloruro de 2,3-hidroxipropil trimetil amonio hasta un grado de sustitución catiónico (DS<sub>c</sub>) de 0,11 y que tiene una densidad de carga catiónica de aproximadamente 0,6 meq/g.
- Sílice: Representa al polímero P2. Polímero aniónico inorgánico de condensación de ácido silícico en forma de sol de sílice coloidal modificada con aluminio que tiene un valor S de aproximadamente 21 y que contiene partículas basadas en sílice con una superficie específica de aproximadamente 800 m²/g.
  - A-PAM: Representa al polímero P2. Polímero aniónico basado en acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (80% en moles) y ácido acrílico (20% en moles), polímero que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 12 millones y una densidad de carga aniónica de aproximadamente 2,6 meq/g.
  - A-X-PAM: Representa al polímero P2. Polímero aniónico reticulado basado en acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (30% en moles) y ácido acrílico (70% en moles), polímero que tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100.000 y una densidad de carga aniónica de aproximadamente 8,0 meg/g.

#### Ejemplo 1 (no según la invención)

- La eficacia del drenaje se evaluó por medio de un Analizador Dinámico de Drenaje (DDA), disponible en Akribi, Suecia, el cual mide el tiempo para drenar un volumen fijado de pasta papelera a través de una tela de alambre cuando se separa un tapón y se aplica un vacío al lado de la tela de alambre opuesto al lado en el cual está presente la pasta papelera.
- La eficacia de la retención se evaluó por medio de un nefelómetro, disponible en Novasina, Suiza, midiendo la turbidez del filtrado, las aguas blancas, obtenido drenando la pasta papelera. La turbidez se midió en unidades NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).
  - La pasta papelera usada en el ensayo estuvo basada en material de fibras TMP al 75% y DIP al 25% y agua con lejía de una fábrica de papel de prensa. La consistencia de la pasta papelera fue 0,76%. La conductividad de la pasta papelera fue 1,5 mS/cm y el pH fue 7,1.
- 45 Con el fin de simular las adiciones después de los puntos de alta cizalla, la pasta papelera se agitó en un depósito con deflectores a diferentes velocidades del agitador. La agitación y las adiciones se hicieron según como sigue:
  - (i) Agitación a 1000 rpm durante 25 segundos,
  - (ii) Agitación a 2000 rpm durante 10 segundos,
  - (iii) Agitación a 1000 rpm durante 15 segundos mientras se hacían las adiciones, y
- 50 (iv) Deshidratación de la pasta papelera mientras se registraba automáticamente el tiempo de deshidratación.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: La primera adición (valores de adición de 5, 10 ó 15 kg/t) se hizo 25 ó 15 segundos antes de la deshidratación y la segunda adición (valores de adición de 5, 10 ó 15 kg/t) se hizo 5 segundos antes de la deshidratación.

La Tabla 1 muestra el efecto deshidratante en diferentes puntos de adición. Los valores de adición de almidón catiónico se calcularon como producto seco en el sistema seco de pasta papelera, y los de las partículas basadas en sílice se calcularon como SiO<sub>2</sub> y estuvieron basados en el sistema seco de pasta papelera.

El ensayo No. 1 muestra el resultado sin ningún aditivo. Los Ensayos Nos. 2 a 6, 8, 10 a 14 y 16 ilustran procedimientos usados para comparar (Ref.) y los Ensayos Nos. 7, 9, 15 y 17 ilustran procedimientos según la invención.

#### 10 Tabla 1

5

Ensayo No.	Primera adición	Segunda adición	Tiempo de adición [s] 1ª/2ª	Valores de adición [kg/t] 1ª/2ª	Tiempo de deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	85,2	132
2	C-PS1	Sílice	25/-	10/-	73,2	62
3	C-PS1	Sílice	15/-	10/-	54,8	61
4	C-PS 1	Sílice	25/-	15/-	81,6	70
5	C-PS 1	Sílice	15/-	15/-	57,1	57
6	C-PS 1	Sílice	25/5	10/0,5	54,5	53
7	C-PS 1	Sílice	15/5	10/0,5	46,4	61
8	C-PS 1	Sílice	25/5	15/0,5	49,9	59
9	C-PS 1	Sílice	15/5	15/0,5	38,2	62
10	C-PS 2	Sílice	25/-	5/-	57,5	66
11	C-PS 2	Sílice	15/-	5/-	51,7	61
12	C-PS 2	Sílice	25/-	10/-	48,7	59
13	C-PS 2	Sílice	15/-	10/-	36,6	52
14	GPS 2	Sílice	25/5	5/0,5	52,9	61
15	C-PS 2	Sílice	15/5	5/0,5	48,7	52
16	C-PS 2	Sílice	25/5	10/0,5	28,3	43
17	C-PS 2	Sílice	15/5	10/0,5	25,5	51

Es evidente a partir de la Tabla 1 que el procedimiento según la presente invención dio lugar a una mejor deshidratación al mismo tiempo que el comportamiento de retención es aproximadamente el mismo.

#### Ejemplo 2 (no según la invención)

La eficacia de drenaje y la retención se evaluaron según el ejemplo 1.

La pasta papelera usada en el ensayo estuvo basada en material de fibras TMP al 75% y DIP al 25% y agua con lejía de una fábrica de papel de prensa. La consistencia de la pasta papelera fue 0,78%. La conductividad de la pasta papelera fue 1,4 mS/cm y el pH fue 7,8.

Con el fin de simular adiciones después de todos los puntos de alta cizalla, la pasta papelera se agitó en un depósito con deflectores a diferentes velocidades del agitador. La agitación y las adiciones se hicieron según como sigue:

(v) Agitación a 1500 rpm durante 25 segundos,

- (vi) Agitación a 2000 rpm durante 10 segundos,
- (vii) Agitación a 1500 rpm durante 15 segundos, mientras se hacían las adiciones según la invención, y,
- (viii) Deshidratación de la pasta papelera mientras se registraba automáticamente el tiempo de deshidratación.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: La primera adición se hizo 25 ó 15 segundos antes de la deshidratación y la segunda adición se hizo 5 segundos antes de la deshidratación.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: La primera adición (valores de adición de 5 ó 10 kg/t) se hizo 25 ó 15 segundos antes de la deshidratación y la segunda adición (valor de adición de 0,1 kg/t) se hizo 5 segundos antes de la deshidratación.

La Tabla 2 muestra el efecto deshidratante en diferentes puntos de adición. Los valores de adición se calcularon como producto seco en el sistema seco de pasta papelera.

El Ensayo No. 1 muestra el resultado sin ningún aditivo. Los Ensayos Nos. 2, 3, 4 y 6 ilustran procedimientos usados para comparar (Ref.) y los Ensayo Nos. 5 y 7 ilustran procedimientos según la invención.

Tabla 2

5

10

Ensayo No.	Primera adición	Segunda adición	Tiempo de adición [s] 1ª/2ª	Valores de adición [kg/t] 1ª/2ª	Tiempo de deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	85,3	138
2	C-PS 2	-	25/-	10/-	51,9	74
3	C-PS 2	-	15/-	10/-	43,2	72
4	C-PS 2	A-X-PAM	25/5	10/0,1	34,6	58
5	C-PS 2	A-X-PAM	15/5	10/0,1	33,3	55
6	C-PS 2	A-X-PAM	25/5	5/0,1	57,2	83
7	C-PS2	A-X-PAM	15/5	5/0,1	48,7	72

15 Es evidente a partir de la Tabla 2 que el procedimiento según la presente invención dio lugar a una mejor deshidratación y retención.

#### Ejemplo 3

25

30

La eficacia de drenaje y la retención se evaluaron según el ejemplo 1.

La pasta papelera usada en el ensayo estuvo basada en material de fibras TMP al 75% y DIP al 25% y agua con lejía de una fábrica de papel de prensa. La consistencia de la pasta papelera fue 0,61%. La conductividad de la pasta papelera fue 1,6 mS/cm y el pH fue 7,6.

Con el fin de simular adiciones después de todos los puntos de alta cizalla, la pasta papelera se agitó en un depósito con deflectores a diferentes velocidades del agitador. La agitación y las adiciones se hicieron según como sigue:

- (ix) Agitación a 1500 rpm durante 25 segundos,
- (x) Agitación a 2000 rpm durante 10 segundos,
  - (xi) Agitación a 1500 rpm durante 15 segundos, mientras se hacían las adiciones según la invención, y,
  - (xii) Deshidratación de la pasta papelera mientras se registraba automáticamente el tiempo de deshidratación.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue (valores de adición en kg/t): El polímero opcional P1 se añadió 45 ó 15 segundos antes de la deshidratación, el polisacárido catiónico se añadió 25 ó 10 segundos antes de la deshidratación y el polímero P2 se añadió 5 segundos antes de la deshidratación.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: La primera adición (valor de adición de 0,5 kg/t) se hizo 45 ó 15 segundos antes de la deshidratación, la segunda adición (valor de adición de 5, 10 ó 15 kg/t) se hizo 25 ó 10

segundos antes de la deshidratación y la tercera adición (valor de adición de 2 kg/t) se hizo 5 segundos antes de la deshidratación.

La Tabla 3 muestra el efecto deshidratante en diferentes puntos de adición. Los valores de adición se calcularon como producto seco en el sistema seco de pasta papelera, y los de las partículas basadas en sílice se calcularon como SiO<sub>2</sub> y estuvieron basados en el sistema seco de pasta papelera.

El Ensayo No. 1 muestra el resultado sin ningún aditivo. Los Ensayos Nos. 2 a 7, 9 a 11 y 13 a 15 ilustran procedimientos usados para comparar (Ref.) y los Ensayos Nos. 8, 12 y 16 ilustran procedimientos según la invención.

Tabla 3

Ensayo No.	Primera adición	Segunda adición	Tercera adición	Tiempo de adición [s] 1ª/2ª/3ª	Valores de adición [kg/t] 1ª/ 2ª/ 3ª	Tiempo de deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	-	54,1	134
2	C-PAM	-	-	15/-/-	0,5/-/-	41,1	80
3	C-PAM	-	Sílice	45/-/5	0,5/-/2	49,4	94
4	C-PAM	-	Sílice	15/-/5	0,5/-/2	43,2	97
5	C-PAM	C-PS 1	Sílice	45/25/5	0,5/5/2	28,5	76
6	C-PAM	C-PS 1	Sílice	45/10/5	0,5/5/2	24,8	78
7	C-PAM	C-PS 1	Sílice	15/25/5	0,5/5/2	26,2	75
8	C-PAM	C-PS 1	Sílice	15/10/5	0,5/5/2	20,8	73
9	C-PAM	C-PS 1	Sílice	45/25/5	0,5/10/2	18,5	72
10	C-PAM	C-PS 1	Sílice	45/10/5	0,5/10/2	17,0	70
11	C-PAM	C-PS 1	Sílice	15/25/5	0,5/10/2	17,2	74
12	C-PAM	C-PS 1	Sílice	15/10/5	0,5/10/2	15,4	65
13	C-PAM	C-PS 1	Sílice	45/25/5	0,5/15/2	17,9	73
14	C-PAM	C-PS 1	Sílice	45/10/5	0,5/15/2	16,6	69
15	C-PAM	C-PS 1	Sílice	15/25/5	0,5/15/2	15,3	73
16	C-PAM	C-PS 1	Sílice	15/10/5	0,5/15/2	15,1	63

10

15

5

Es evidente a partir de la Tabla 3 que el procedimiento según la presente invención dio lugar a una mejor deshidratación y retención.

#### Ejemplo 4

La eficacia de drenaje y retención se evaluaron según el ejemplo 2. Se usaron la misma pasta papelera y secuencias de agitación que en el ejemplo 2.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: La primera adición (valor de adición de 0,5 kg/t) se hizo 45 ó 15 segundos antes de la deshidratación, la segunda adición (valor de adición de 5 kg/t) se hizo 25 ó 10 segundos antes de la deshidratación y la tercera adición (valor de adición de 2 kg/t) se hizo 5 segundos antes de la deshidratación.

20 La Tabla 4 muestra el efecto deshidratante en diferentes puntos. Los valores de adición se calcularon como producto seco en el sistema seco de pasta papelera, y los de las partículas basadas en sílice se calcularon como SiO<sub>2</sub> y estuvieron basados en el sistema seco de pasta papelera.

El Ensayo No. 1 muestra el resultado sin ningún aditivo. Los Ensayos Nos. 2 a 4 ilustran procedimientos usados para comparar (Ref.) y el Ensayo No. 5 ilustra el procedimiento según la invención.

Tabla 4

Ensayo No.	Primera adición	Segunda adición	Tercera adición	Tiempo de adición [s] 1°/2°/3°	Valores de adición [kg/t]	Tiempo de deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	-	54,1	134
2	C-PAM	C-PS 2	Sílice	45/25/5	0,5/5/2	14,9	75
3	C-PAM	C-PS 2	Sílice	45/10/5	0,5/5/2	14,5	66
4	C-PAM	C-PS 2	Sílice	15/25/5	0,5/5/2	17,3	73
5	C-PAM	C-PS 2	Sílice	15/10/5	0,5/5/2	13,5	64

5 Es evidente a partir de la Tabla 4 que el procedimiento según la presente invención dio lugar a una mejor deshidratación y retención.

# Ejemplo 5

La eficacia de drenaje y la retención se evaluaron según el ejemplo 1. Se usaron las mismas secuencias de agitación que en el ejemplo 2.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: El primer polímero se añadió 45 ó 15 segundos antes de la deshidratación, el segundo polímero se añadió 25 ó 10 segundos antes de la deshidratación y el tercer polímero se añadió 5 segundos antes de la deshidratación.

Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: La primera adición (valor de adición de 0,5 kg/t) se hizo 45 ó 15 segundos antes de la deshidratación, la segunda adición (valor de adición de 10 kg/t) se hizo 25 ó 10 segundos antes de la deshidratación y la tercera adición (valor de adición de 0,5 + 0,1 kg/t ó 0,1 kg/t) se hizo 5 segundos antes de la deshidratación.

La pasta papelera usada en el ensayo estuvo basada en material de fibras TMP al 75% y DIP al 25% y agua con lejía de una fábrica de papel de prensa. La consistencia de la pasta papelera fue 0,78%. La conductividad de la pasta papelera fue 1,4 mS/cm y el pH fue 7,8.

20 La Tabla 5 muestra el efecto deshidratante en diferentes puntos de adición. Los valores de adición se calcularon como producto seco en el sistema seco de pasta papelera, y los de las partículas basadas en sílice se calcularon como SiO<sub>2</sub> y estuvieron basados en el sistema seco de pasta papelera.

El Ensayo No. 1 muestra el resultado sin ningún aditivo. Los Ensayos Nos. 2, 3, 4 y 6 a 8 ilustran procedimientos usados para comparar (Ref.) y los Ensayo Nos. 5 y 9 ilustran procedimientos según la invención.

25

15

# ES 2 531 739 T3

Tabla 5

Ensayo No.	Primera adición	Segunda adición	Tercera adición	Tiempo de adición [s]	Valores de adición [kg/t] 1 <sup>°</sup> /2 <sup>°</sup> /3 <sup>°</sup>	Tiempo de deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	-	85,3	138
2	C-PAM	C-PS 2	Sílice + A-PAM	45/25/5	0,5/10/ 0,5+0,1	19,9	33
3	C-PAM	C-PS 2	Sílice + A-PAM	45/10/5	0,5/10/ 0,5+0,1	18,5	37
4	C-PAM	C-PS 2	Sílice + A-PAM	15/25/5	0,5/10/ 0,5+0,1	15,1	43
5	C-PAM	C-PS 2	Sílice + A-PAM	15/10/5	0,5/10/ 0,5+0,1	13,6	38
6	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	45/25/5	0,5/10/0,1	30,6	49
7	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	45/10/5	0,5/10/0,1	24,8	46
8	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	15/25/5	0,5/10/0,1	25,6	56
9	C-PAM	C-PS 2	A-X-PAM	15/10/5	0,5/10/0,1	22,6	43

Es evidente a partir de la Tabla 5 que el procedimiento según la presente invención dio lugar a una mejor deshidratación al mismo tiempo que el comportamiento de retención es aproximadamente el mismo.

5

#### REIVINDICACIONES

- 1. Un procedimiento para producir papel, el cual comprende:
- i. Proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas,
- ii. Añadir separadamente a la suspensión después de que la suspensión haya pasado todos los puntos de alta
   5 cizalla, puntos de alta cizalla que comprenden etapas de bombeo y de limpieza, donde las etapas de bombeo y de limpieza comprenden bombas de paletas, tamices a presión y tamices centrífugos:

Un polisacárido catiónico;

20

25

Un polímero P2 que es un polímero aniónicos basados en sílice, y polímeros aniónicos basados en sílice, y polímeros aniónicos basados en acrilamida solubles en aqua y dispersables en aqua; y

- 10 Un polímero P1 que es un polímero catiónico seleccionado de polímeros catiónicos basados en acrilamida; y
  - Deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.
  - 2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el polisacárido catiónico es almidón catiónico.
  - 3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde el polisacárido catiónico tiene un grado de sustitución (DS<sub>c</sub>) dentro del intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1,0.
- 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el polisacárido catiónico tiene una densidad de carga catiónica dentro del intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 6,0 meg/g.
  - 5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el polisacárido catiónico tiene un peso molecular superior a 500.000.
  - **6.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde polímero el P2 se selecciona de polímeros aniónicos basados en sílice.
    - 7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde los polímeros aniónicos basados en sílice comprenden partículas coloidales basadas en sílice.
  - **8.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, donde los polímeros aniónicos basados en sílice comprenden partículas aniónicas basadas en sílice que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 1 a 10 nm.
    - **9.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde las partículas basadas en sílice tienen una superficie específica en el intervalo de 50 a 1000 m²/g.
    - **10.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los polímeros catiónicos basados en acrilamida tienen un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 500.000.
- 30 **11.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los polímeros catiónicos basados en acrilamida tienen una densidad de carga en el intervalo de 3,0 a 8,5 meg/g.
  - **12.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el último punto de alta cizalla se produce en el tamiz centrífugo.