

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 249**

51 Int. Cl.:

**D21H 23/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2005 E 05815807 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 1834040**

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

30 Prioridad:

**22.12.2004 EP 04106889**

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

**21.04.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SOLHAGE, FREDRIK;  
CARLÉN, JOAKIM y  
JOHANSSON, BIRGITTA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 534 249 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Un procedimiento para la producción de papel

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel. Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de papel que comprende la adición de primer, segundo y tercer polímeros a una suspensión celulósica acuosa después de todos los puntos de alto cizallamiento y la deshidratación de la suspensión obtenida para formar papel.

**Antecedentes de la invención**

10 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 alto cizallamiento, a una caja de entrada la cual expulsa la pasta papelera sobre una malla de alambre de formación. El agua se drena de la pasta papelera a través de la malla de alambre de formación de modo que se forma una banda de papel húmeda sobre la malla de alambre, y la banda posteriormente se deshidrata y seca en la sección de secado 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 finas, cargas y aditivos sobre las fibras de celulosa para que sean retenidas con las fibras sobre la malla de alambre. Ejemplos de compuestos auxiliares de drenaje y retención usados convencionalmente incluyen polímeros orgánicos, materiales inorgánicos, y sus combinaciones.

20 El Documento de Patente de los Estados Unidos de número US 6.103.065 describe un método para mejorar la retención y el drenaje de la pasta papelera en la fabricación de papel que comprende las etapas de añadir al menos un polímero catiónico de alta densidad de carga de peso molecular de 100.000 a 2.000.000 a dicha pasta papelera después del último punto de alto cizallamiento; añadir al menos un polímero con un peso molecular mayor de 2.000.000; y añadir una arcilla de bentonita hinchable.

25 El Documento de Patente de número EP 1 238 161 B1 describe un procedimiento para la fabricación de papel o cartón de papel en el que una suspensión celulósica se flocula mediante la adición a una corriente de pasta papelera fina de la suspensión celulósica de un polímero sintético catiónico sustancialmente soluble en agua de viscosidad intrínseca de al menos 4 dl/g, en donde la suspensión celulósica floculada se somete a cizallamiento mecánico y, a continuación se reflocula mediante la adición posterior al tamiz centrífugo de un sistema refloculante que comprende 30 (i) un material silíceo y (ii) un polímero aniónico sustancialmente soluble en agua de viscosidad intrínseca de al menos 4 dl/g. El procedimiento se reivindica para proporcionar mejoras en la retención y en el drenaje.

35 El Documento de Patente de número WO 2004/015200 describe un método para la producción de papel y cartón mediante el cizallamiento de material de papel, la adición de un sistema de micropartículas hecho de polímeros catiónicos y de un componente inorgánico de partículas finas al material de papel después de la última etapa de cizallamiento antes de la aglomeración del material, la deshidratación del papel material para formar hojas, y el secado de dichas hojas. El método se reivindica para proporcionar mejoras en la retención y en el drenaje.

40 El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 5676796 se refiere a un papel fabricado al formar una suspensión celulósica de pasta papelera gruesa, flocular la pasta papelera gruesa mediante la adición de un polímero de baja carga catiónica y de alto peso molecular, diluir la pasta papelera gruesa floculada para formar una pasta papelera fina, y a continuación drenar la pasta papelera fina para formar una hoja.

Sería ventajoso ser capaz de proporcionar un procedimiento de fabricación de papel con mejoras adicionales en el drenaje, la retención y la formación.

**Sumario de la invención**

La presente invención se dirige además a un procedimiento para la producción de papel que comprende:

- 45 (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas,
- (ii) añadir a la suspensión después de todos los puntos de alto cizallamiento, teniendo lugar el último punto de alto cizallamiento en un tamiz centrífugo
- un primer polímero que es un polímero catiónico con una densidad de carga por encima de 2,5 meq/g;
- un segundo polímero que es un polímero soluble en agua; y
- 50 un tercer polímero que es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en polímeros aniónicos en base a acrilamida dispersables en agua y solubles en agua o polímeros aniónicos en base a sílice; y

(iii) deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.

### Descripción detallada de la invención

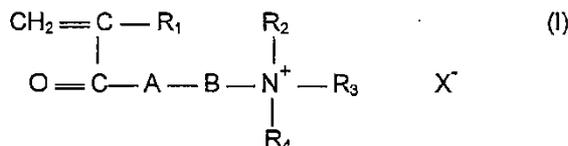
Según la presente invención, se ha encontrado que el drenaje y la retención se pueden mejorar sin deterioro significativo alguno en la formación, o incluso con mejoras en la formación del papel, mediante un procedimiento que comprende añadir auxiliares de drenaje y de retención que comprenden primer, segundo y tercer polímero, a una suspensión celulósica después de todos los puntos de alto cizallamiento, teniendo lugar el último punto de alto cizallamiento en un tamiz centrifugo, y a continuación deshidratar la suspensión obtenida para formar papel. La presente invención proporciona mejoras en el drenaje y la retención en la producción de papel de todos los tipos de pastas papeleras, en particular de pastas papeleras que contienen pasta mecánica o reciclada, y pastas papeleras con 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 un extenso reciclado de las aguas blancas y limitado suministro de agua 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, conduciendo de este modo 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 invención, se refiere a uno o más componentes, que cuando se añaden a la suspensión celulósica acuosa, dan un mejor drenaje y retención que los obtenidos cuando no se añaden los citados dos o más componentes.

El primer polímero según la presente invención es un polímero catiónico con una densidad de carga de al menos 2,5 meq/g, adecuadamente al menos 3,0 meq/g, preferiblemente al menos 4,0 meq/g. Adecuadamente, la densidad de carga está en el intervalo de 2,5 a 10,0, preferiblemente 3,0 a 8,5 meq/g.

El primer polímero se puede seleccionar de polímeros catiónicos inorgánicos y orgánicos. Preferiblemente, el primer polímero es soluble en agua. Ejemplos de primeros polímeros adecuados incluyen compuestos de polialuminio, por ejemplo, policloruros de aluminio, polisulfatos de aluminio, compuestos de polialuminio que contienen iones cloruro y sulfato, polisilicato-sulfatos de aluminio, y sus mezclas.

Otros ejemplos adecuados de primeros polímeros incluyen polímeros orgánicos catiónicos, por ejemplo, polímeros catiónicos en base a acrilamida; poli(haluros de dialildialquil amonio), por ejemplo, poli(cloruro de dialildimetil amonio); iminas de polietileno; poliamidoaminas; poliaminas; y polímeros en base a vinilamina. Ejemplos de polímeros catiónicos orgánicos adecuados incluyen polímeros preparados por polimerización de un monómero catiónico etilénicamente insaturado soluble en agua o, preferiblemente, una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados solubles en aguas y opcionalmente uno o más monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua. Ejemplos de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua adecuados incluyen haluros de dialildialquil amonio, por ejemplo cloruro de dialildimetil amonio y monómeros catiónicos representados por la fórmula estructural general (I):



donde R<sub>1</sub> es H o CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son cada uno H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo, adecuadamente 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, adecuadamente de 2 a 4 átomos de carbono, o un grupo hidroxi propileno; R<sub>4</sub> es H o, preferiblemente, un grupo hidrocarburo, adecuadamente 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, adecuadamente un grupo fenilo o fenilo sustituido, el cual puede estar unido al átomo de nitrógeno por medio de un grupo alquileno que en general tiene de 1 a 3 átomos de carbono, adecuadamente 1 a 2 átomos de carbono, R<sub>4</sub> adecuados incluyen un grupo bencilo (- CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); y X<sup>-</sup> es un contraión aniónico, en general un haluro como cloruro.

Ejemplos de monómeros adecuados representados por la fórmula general estructural (I) incluyen monómeros cuaternarios obtenidos al tratar (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo, por ejemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetil, (met)acrilato de dietilaminoetil 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 cloruro de bencilo. Monómeros catiónicos preferidos de la fórmula general (I) incluyen la sal cuaternaria del cloruro de acrilato de dimetilaminoetil metilo, la sal cuaternaria del cloruro de metacrilato de dimetilaminoetil metilo, la sal cuaternaria del cloruro de acrilato de dimetilaminoetil bencilo y la sal cuaternaria del 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 en base a acrilamida, por ejemplo metacrilamida, N-alkil (met)acrilamidas, por ejemplo 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 N-isobutil (met)acrilamida; N-alcóxialquil (met)acrilamidas, por ejemplo N-n-butoximetil (met)acrilamida, y N-isobutoximetil (met)acrilamida; N,N-dialquil (met)acrilamidas, por ejemplo N,N-dimetil (met)acrilamida; dialquilaminoalquil (met)acrilamidas; monómeros en base a acrilatos como (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 agua, preferiblemente en cantidades menores. La expresión "monómero potencialmente aniónico", como se usa en la presente invención, se entiende que incluye un monómero que porta un grupo potencialmente ionizable que se transforma en aniónico cuando está incluido en un polímero en la aplicación a la suspensión celulósica. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos copolimerizables adecuados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo ácido (met)acrílico y sus sales, convenientemente (met)acrilato de sodio, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, sulfoetil-(met)acrilato, ácido vinilsulfónico y sus sales, estirensulfonato, y paravinil fenol (hidroxi estireno) y sus sales. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos incluyen acrilamida y metacrilamida, es decir, (met)acrilamida, y ejemplos de polímeros catiónicos orgánicos preferidos incluyen polímero catiónico en base a acrilamida, es decir, un polímero catiónico preparado a partir de una mezcla de monómeros que comprende uno o más de acrilamida y monómeros en base a acrilamida.

El primer polímero en forma de un polímero orgánico catiónico puede tener un peso molecular promedio en peso de al menos 10.000, a menudo al menos 50.000. Con más frecuencia, es al menos 100.000 y en general al menos aproximadamente 500.000, convenientemente al menos aproximadamente 1 millón y preferiblemente por encima de aproximadamente 2 millones. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 30 millones, en general 20 millones.

El segundo polímero según la presente invención es preferiblemente un polímero orgánico que se puede seleccionar de polímeros no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros. El segundo polímero es soluble en agua. Adecuadamente, el segundo polímero se prepara por polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados, preferiblemente uno o más monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua. Ejemplos de segundos polímeros preferidos incluyen polímeros en base a acrilamida.

Ejemplos de segundos polímeros adecuados incluyen polímeros orgánicos no iónicos dispersables en agua y solubles en agua obtenidos al polimerizar uno o más monómeros no iónicos etilénicamente insaturados solubles en agua. Ejemplos de monómeros no iónicos adecuados incluyen acrilamida y los monómeros en base a acrilato y en base a acrilamida no iónicos mencionados anteriormente y vinilaminas. Ejemplos de monómeros no iónicos preferidos incluyen acrilamida y metacrilamida, es decir, (met)acrilamida, y ejemplos de segundos polímeros preferidos incluyen polímero no iónico en base a acrilamida.

Otros ejemplos de segundos polímeros adecuados incluyen polímeros catiónicos orgánicos obtenidos al polimerizar un monómero catiónico etilénicamente insaturado soluble en agua o, preferiblemente, una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua y opcionalmente uno o más monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua diferentes. Ejemplos de monómeros catiónicos adecuados incluyen los representados por la mencionada anteriormente fórmula estructural general (I), en donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , A, B y X son como se definen anteriormente, y haluros de dialilalquil amonio, por ejemplo, cloruro de dialildimetil amonio. 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 los monómeros en base a acrilato y en base a acrilamida no iónicos mencionados anteriormente y vinilaminas. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados solubles en agua, preferiblemente en cantidades menores. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos copolimerizables adecuados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales, y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, uno cualquiera de los mencionados anteriormente. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos incluyen acrilamida y metacrilamida, es decir, (met)acrilamida, y ejemplos de segundos polímeros preferidos incluyen polímero catiónico en base a acrilamida.

Otros ejemplos de segundos polímeros adecuados incluyen polímeros orgánicos aniónicos obtenidos al polimerizar un monómero aniónico o potencialmente aniónico etilénicamente insaturado soluble en agua o, preferiblemente, una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados solubles en agua y opcionalmente uno o más monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua diferentes. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales, y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, uno cualquiera de los mencionados anteriormente. 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 los monómeros no iónicos en base a acrilato y en base a acrilamida mencionados anteriormente 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. El término "monómero potencialmente catiónico", como se usa en la presente invención, se entiende que incluye un monómero que lleva un grupo potencialmente ionizable que se convierte en catiónico cuando se incluye en un polímero en la aplicación a la suspensión celulósica. Ejemplos de monómeros catiónicos y potencialmente catiónicos copolimerizables adecuados incluyen los monómeros representados por la anterior fórmula estructural general (I) y los haluros de dialilalquil amonio, por ejemplo cloruro de dialildimetil amonio. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos incluyen (met)acrilamida, y ejemplos de segundos polímeros preferidos incluyen polímero aniónico en base a acrilamida.

Otros ejemplos de segundos polímeros adecuados incluyen polímeros orgánicos anfóteros obtenidos al polimerizar una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados solubles en agua y uno o más monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua, y opcionalmente uno o más monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua diferentes. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales, y ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, uno cualquiera de los mencionados anteriormente. Ejemplos de monómeros catiónicos y potencialmente catiónicos adecuados incluyen los monómeros representados por la anterior fórmula estructural general (I) y los haluros de dialilalquil amonio, por ejemplo cloruro de dialildimetil amonio. 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 los monómeros no iónicos en base a acrilato y en base a acrilamida mencionados anteriormente y vinilaminas. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos incluyen (met)acrilamida, y ejemplos de segundos polímeros preferidos incluyen polímero anfótero en base a acrilamida.

En la preparación de segundos polímeros adecuados, la mezcla de monómeros puede contener también uno o más agentes de reticulación polifuncionales, además de los monómeros etilénicamente insaturados mencionados anteriormente. La presencia de un agente de reticulación polifuncional en la mezcla de monómeros hace posible la preparación de los segundos polímeros que son dispersables en agua. Los agentes de reticulación polifuncionales pueden ser no iónicos, catiónicos, aniónicos o anfóteros. Ejemplos de agentes de reticulación polifuncionales adecuados incluyen compuestos con al menos dos enlaces etilénicamente insaturados, por ejemplo N,N-metilenbis(met)acrilamida, polietilenglicol di(met)acrilato, N-vinil (met)acrilamida, divinilbenceno, sales de trialilamonio y N-metilalil(met)acrilamida; compuestos con un enlace etilénicamente insaturado y un grupo reactivo, por ejemplo, glicidil (met)acrilato, acroleína y metilol (met)acrilamida; y compuestos con al menos dos grupos reactivos, por ejemplo, dialdehídos como gloxal, compuestos diepoxi y epiclorhidrina. Segundos polímeros dispersables en agua adecuados se pueden preparar usando al menos 4 partes molares por millón de agente de reticulación polifuncional en base al monómero presente en la mezcla de monómeros, o en base a las unidades monoméricas presentes en el polímero, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 6.000 partes molares por millón, lo más preferiblemente de 20 a 4.000. Ejemplos de polímeros orgánicos dispersables en agua adecuados incluyen los descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.167.766, que se incorpora en la presente invención por referencia. Otros ejemplos de segundos polímeros adecuados incluyen polímeros orgánicos aniónicos, catiónicos y anfóteros dispersables en agua, y segundos polímeros preferidos incluyen polímeros aniónicos orgánicos dispersables en agua, preferiblemente polímeros aniónicos en base a acrilamida dispersables en agua.

Los segundos polímeros según la invención, preferiblemente los segundos polímeros que son solubles en agua, pueden tener un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 500.000. En general, 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, en general 30 millones.

El segundo polímero según la invención puede tener una densidad de carga de menos de aproximadamente 10 meq/g, adecuadamente menos de aproximadamente 6 meq/g, preferiblemente menos de aproximadamente 4 meq/g, más preferiblemente menos de 2 meq/g. Adecuadamente, la densidad de carga está en el intervalo de desde 0,5 a 10,0, preferentemente de 1,0 a 4,0 meq/g. Segundos polímeros adecuados incluyen polímeros aniónicos orgánicos con una densidad de carga de menos de 10,0 meq/g, adecuadamente menos de 6,0 meq/g, preferiblemente menos de 4,0 meq/g. Segundos polímeros adecuados incluyen, además, los polímeros orgánicos catiónicos con una densidad de carga de menos de 6,0 meq/g, adecuadamente menos de 4,0 meq/g, preferiblemente menos de 2,0 meq/g.

El tercer polímero según la presente invención es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en polímeros aniónicos en base a acrilamida dispersables en agua y solubles en agua o polímeros aniónicos en base a sílice.

Ejemplos de terceros polímeros adecuados incluyen polímeros aniónicos inorgánicos en base a ácido silícico y silicato, es decir, polímeros aniónicos en base a sílice. Polímeros aniónicos en base a sílice adecuados se pueden preparar por policondensación de compuestos silíceos, por ejemplo ácidos silícicos y silicatos, los cuales se pueden homopolimerizar o copolimerizar. Preferiblemente, los polímeros aniónicos en base a sílice comprenden partículas aniónicas en base a sílice que están en el intervalo de tamaño de partícula coloidal. Las partículas aniónicas en base

a sílice se suministran generalmente en forma de dispersiones acuosas coloidales, denominadas soles. Los soles en base a sílice se pueden modificar y contienen otros elementos; por ejemplo aluminio, boro, nitrógeno, zirconio, galio y titanio, los cuales pueden estar presentes en la fase acuosa y/o en las partículas en base a sílice. Ejemplos de partículas aniónicas en base a sílice adecuadas incluyen ácidos polisilícicos, microgeles de ácido polisilícico, polisilicatos, microgeles de polisilicatos, sílice coloidal, sílice coloidal modificada con aluminio, polialuminosilicatos, microgeles de polialuminosilicato, poliborosilicatos, etc. Ejemplos de partículas aniónicas en base a sílice adecuadas incluyen las descritas en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números 4.388.150; 4.927.498; 4.954.220.; 4.961.825; 4.980.025; 5.127.994; 5.176.891; 5.368.833; 5.447.604; 5.470.435; 5.543.014; 5.571.494; 5.573.674; 5.584.966; 5.603.805; 5.688.482; y 5.707.493; los cuales se incorporan de este modo a la presente invención por referencia.

Ejemplos de partículas aniónicas en base a sílice adecuadas incluyen aquellas con un tamaño promedio de partícula por debajo de aproximadamente 100 nm, preferiblemente por debajo de aproximadamente 20 nm y más preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10 nm. Como resulta convencional en la química de la sílice, el tamaño de partícula se refiere al tamaño promedio de las partículas principales, que pueden estar agregadas o no. Preferiblemente, el polímero aniónico en base a sílice comprende partículas aniónicas agregadas en base a sílice. El área de la superficie específica de las partículas en base a sílice es adecuadamente al menos 50 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente al menos 100 m<sup>2</sup>/g. Generalmente, el área de la superficie específica puede ser de hasta aproximadamente 1.700 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente hasta 1.000 m<sup>2</sup>/g. El área de la superficie específica se mide por medio de titulación con NaOH según lo descrito por G.W. Sears en *Analytical Chemistry* 28(1956): 12, 1981-1983 y en el Documento de Patente de los EE.UU de número 5.176.891 después de la adecuada eliminación o ajuste para cualquiera de los compuestos presentes en la muestra que pudiera perturbar la titulación como las especies de aluminio y de boro. De este modo el área dada representa el área de la superficie específica media de las partículas.

En una realización preferida de la invención, las partículas aniónicas en base a sílice tienen un área de superficie específica dentro del intervalo de desde 50 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 100 a 950 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, las partículas en base a sílice están presentes en un sol con un valor-S en el intervalo de 8 a 50 %, preferiblemente de 10 a 40 %, conteniendo partículas en base a sílice con una área de superficie específica en el intervalo de desde 300 a 1.000 m<sup>2</sup>/g, adecuadamente de 500 a 950 m<sup>2</sup>/g, y preferiblemente de 750 a 950 m<sup>2</sup>/g, cuyos soles se pueden modificar como se mencionó anteriormente. El valor-S se mide y calcula según lo descrito por Iler & Dalton en *J. Phys. Chem.* 60(1956), 955-957. El valorS indica el grado de agregación o de formación de microgel, y un valor-S pequeño es indicativo de un elevado grado de agregación.

En otra realización preferida adicional de la invención, las partículas en base a sílice tienen una alta área de superficie específica, adecuadamente por encima de aproximadamente 1.000 m<sup>2</sup>/g. El área de superficie específica puede estar en el intervalo de 1.000 a 1.700 m<sup>2</sup>/g y preferiblemente de 1.050 a 1.600 m<sup>2</sup>/g.

Otros ejemplos de terceros polímeros incluyen polímeros aniónicos orgánicos en base a acrilamida dispersables en agua y solubles en agua obtenidos al polimerizar un monómero aniónico o potencialmente aniónico etilénicamente insaturado o, preferiblemente, una mezcla de monómeros que comprende uno o más monómeros aniónicos o potencialmente aniónicos etilénicamente insaturados, y opcionalmente uno u más monómeros etilénicamente insaturados diferentes. Preferiblemente, los monómeros etilénicamente insaturados son solubles en agua. Ejemplos de monómeros aniónicos y potencialmente aniónicos adecuados incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y sus sales, ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, uno cualquiera de los mencionados anteriormente. 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 los monómeros no iónicos en base a acrilato y en base a acrilamida mencionados anteriormente y vinilaminas. La mezcla de monómeros también puede contener uno o más monómeros catiónicos o potencialmente catiónicos etilénicamente insaturados solubles en agua y, preferiblemente en cantidades menores; Ejemplos de monómeros catiónicos copolimerizables adecuados incluyen los monómeros representados por la anterior fórmula estructural general (I) y haluros de dialilalquil 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 terceros polímeros que son dispersables en agua. Ejemplos de agentes de reticulación polifuncionales adecuados incluyen los agentes de reticulación polifuncionales anteriormente mencionados. Estos agentes se pueden usar en las cantidades anteriormente mencionadas. Ejemplos de polímeros aniónicos orgánicos dispersables en agua adecuados incluyen los descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.167.766, que se incorpora en la presente invención por referencia. Ejemplos de monómeros copolimerizables preferidos incluyen (met)acrilamida, y ejemplos de terceros polímeros preferidos incluyen polímeros aniónicos en base a acrilamida dispersables en agua y solubles en agua.

El tercer polímero que es un polímero aniónico orgánico en base a acrilamida dispersable en agua o soluble en agua según la invención, tiene un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 500.000. En general, el peso molecular promedio en peso es al menos aproximadamente 1 millón, adecuadamente al menos aproximadamente 2 millones y preferiblemente al menos aproximadamente 5 millones. El límite superior no es crítico; puede ser aproximadamente 50 millones, en general 30 millones.

El tercer polímero que es un polímero aniónico orgánico en base a acrilamida dispersable en agua o soluble en agua puede tener una densidad de carga de menos de aproximadamente 14 meq/g, adecuadamente menos de aproximadamente 10 meq/g, preferiblemente menos de aproximadamente 4 meq/g. Adecuadamente, la densidad de carga está en el intervalo de desde 1,0 a 14,0, preferiblemente de 2,0 a 10,0 meq/g.

- 5 Ejemplos de compuestos auxiliares de drenaje y de retención preferidos según la invención incluyen:
- (i) un primer polímero que es un polímero catiónico en base a acrilamida, un segundo polímero que es un polímero catiónico en base a acrilamida y un tercer polímero que son partículas aniónicas en base a sílice;
  - (ii) un primer polímero que es un compuesto catiónico de polialuminio, un segundo polímero que es un polímero catiónico en base a acrilamida, y un tercer polímero que son partículas aniónicas en base a sílice;
  - 10 (iii) un primer polímero que es un polímero catiónico en base a acrilamida, un segundo polímero que es un polímero aniónico en base a acrilamida dispersable en agua o soluble en agua, y un tercer polímero que son partículas aniónicas en base a sílice;
  - (iv) un primer polímero que es un compuesto catiónico de polialuminio, un segundo polímero que es un polímero aniónico en base a acrilamida dispersable en agua o soluble en agua, y un tercer polímero que son partículas aniónicas en base a sílice;
  - 15 (v) un primer polímero que es un polímero catiónico en base a acrilamida, un segundo polímero que es un polímero catiónico en base a acrilamida dispersable en agua o soluble en agua, y un tercer polímero que es un polímero aniónico en base a acrilamida dispersable en agua o soluble en agua; y
  - 20 (vi) un primer polímero que es un compuesto catiónico de polialuminio, un segundo polímero que es un polímero catiónico en base a acrilamida, y un tercer polímero que es un polímero aniónico en base a acrilamida dispersable en agua o soluble en agua.

Según la presente invención, el primer, segundo y tercer polímero se añaden a la suspensión celulósica acuosa después de que ésta haya pasado a través de todas las etapas de alto cizallamiento mecánico y antes del drenaje. Ejemplos de etapas de alto cizallamiento incluyen etapas de bombeo y limpieza. Por ejemplo, tales etapas de cizallamiento están incluidas cuando la suspensión celulósica se hace pasar a través bombas de paletas, tamices a presión y tamices centrifugos. El último punto de alto cizallamiento tiene lugar en un tamiz centrifugo y, en consecuencia, el primer, segundo y tercer polímero se añaden adecuadamente con posterioridad al tamiz centrifugo. Preferiblemente, después de la adición del primer, segundo y tercer polímero la suspensión celulósica se alimenta a la caja de entrada que expulsa la suspensión sobre la malla de alambre de formación para su drenaje.

30 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 ésta pase a través del último punto de alto cizallamiento. Ejemplos de tales materiales adicionales incluyen almidones, por ejemplo, almidón catiónico, aniónico y anfótero, preferiblemente almidón catiónico; coagulantes poliméricos orgánicos solubles en agua, por ejemplo, poliaminas catiónicas, poliamidaaminas, iminas de polietileno, polímeros de condensación de dicianidamida y polímeros de adición de vinilo altamente catiónicos y de bajo peso molecular; y coagulantes inorgánicos, por ejemplo compuestos de aluminio, por ejemplo compuestos de alumbre y polialuminio.

40 El primer, segundo y tercer polímero se pueden añadir por separado a la suspensión celulósica. Adecuadamente, el primer polímero se añade a la suspensión celulósica antes de añadir el segundo y tercer polímero. El segundo polímero se puede añadir antes de, simultáneamente con o después de añadir el tercer polímero. Alternativamente, el primer polímero se añade adecuadamente a la suspensión celulósica simultáneamente con el segundo polímero y luego se añade el tercer polímero.

45 El primer, segundo y tercer polímero según la invención se pueden añadir a la suspensión celulósica a deshidratar en cantidades que pueden variar dentro de unos amplios límites. Generalmente, el primer, segundo y tercer polímeros se añaden en cantidades que dan mejor drenaje y retención del que se obtienen cuando no se añaden los polímeros. El primer polímero se añade generalmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, a menudo al menos aproximadamente 0,005 % en peso, calculado como polímero seco sobre suspensión celulósica seca, y el límite superior es generalmente aproximadamente 2,0 y adecuadamente aproximadamente 1,5 % en de peso. Asimismo, el segundo polímero se añade generalmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, a menudo al menos aproximadamente 0,005 % en peso, calculado como polímero seco sobre suspensión celulósica seca, y el límite superior es generalmente aproximadamente 2,0 y adecuadamente aproximadamente 1,5 % en peso. Del mismo modo, el tercer polímero se añade generalmente en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, a menudo al menos aproximadamente 0,005 % en peso, calculado como polímero seco o SiO<sub>2</sub> seco sobre suspensión celulósica seca, y el límite superior es generalmente aproximadamente 2,0 y adecuadamente aproximadamente 1,5 % en peso.

55 Cuando se usa almidón y/o coagulante catiónico en el procedimiento, tales aditivos se pueden añadir en una cantidad de al menos aproximadamente 0,001 % en peso, calculado como aditivo seco sobre suspensión celulósica

seca. Adecuadamente, la cantidad está en el intervalo de desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 3,0 %, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 2,0 %.

5 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 se deshidrata sobre la malla de alambre es en general 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.

10 La presente invención engloba además procedimientos de fabricación de papel en los que el agua blanca se recicla o recircula extensivamente, es decir, con un alto grado de recirculación de agua blanca, por ejemplo en los que se usan de 0 a 30 toneladas de agua limpia por tonelada de papel seco producido, en general menos que 20, preferiblemente menos de 15, más preferiblemente menos de 10 y notablemente menos de 5 toneladas de agua limpia por tonelada de papel. El agua limpia se puede introducir en el procedimiento en cualquier etapa; por ejemplo, el agua limpia se puede mezclar con fibras celulósicas con el fin de formar una suspensión celulósica, y el agua  
15 limpia se puede mezclar con una suspensión celulósica espesa para diluirla con el fin de formar una suspensión celulósica fina a la que se añaden el primer, segundo y tercer polímero.

20 El procedimiento según la invención se usa para la producción de papel. El término "papel", según se usa en la presente invención, incluye desde luego no solo papel y su producción, sino también otros productos de banda similares, tales como por ejemplo cartón y cartulina y la producción de los mismos. El procedimiento se puede usar 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, en base a sustancia seca. Las suspensiones se pueden basar en fibras de pasta química, tales como pasta al sulfato y al sulfito, pasta termo-mecánica, pasta químico-termo-mecánica, pasta organosolv, pasta de refinador o pasta de  
25 madera desfibrada tanto de madera dura y de madera blanda, o fibras derivadas de plantas anuales como pasto elefante, bagazo, lino, paja, etc., y también se puede usar para suspensiones en base a fibras recicladas. La invención se aplica preferiblemente a procedimientos para fabricar papel a partir de suspensiones que contienen madera.

30 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, creta, 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 de alquencil succínico, etc.

35 Preferiblemente, la invención se aplica en máquinas de papel que producen papel que contiene madera y papel en base a fibras recicladas, tales como SC, LWC y diferentes tipos de papeles para libros y prensa, y en máquinas que producen papeles de impresión y escritura exentos de madera, queriendo decir la expresión exentos de madera menos de aproximadamente un 15 % de fibras que contienen madera. Ejemplos de aplicaciones preferidas de la invención incluyen la producción de papel y de capas de papel de múltiples capas a partir de suspensiones  
40 celulósicas que contienen al menos un 50 % en peso de fibras mecánicas y/o recicladas. Preferiblemente, la invención se aplica en máquinas de papel que trabajan a una velocidad de desde 300 a 3.000 m/min y más preferiblemente de 500 a 2.500 m/min.

La invención se ilustra adicionalmente en el siguiente ejemplo que, sin embargo, no pretende limitar la misma. Las partes y % se refieren a partes en peso y % en peso, respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

### Ejemplos

45 En los ejemplos se usaron los siguientes aditivos:

C-PAM 1: Polímero catiónico en base a acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (40 % en moles) y cloruro de acriloxietiltrimetil amonio (60 % en moles), polímero con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 3 millones y una densidad de carga catiónica de aproximadamente 4,2 meq/g.

50 C-PAM 2: Polímero catiónico basado en acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (60 % en moles) y cloruro de acriloxietiltrimetil amonio (40 % en moles), polímero con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 3 millones y una carga catiónica de aproximadamente 3,3 meq/g.

55 C-PAM 3: Polímero catiónico en base a acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (88 % en moles), cloruro de acriloxietiltrimetil amonio (10 % en moles) y dimetil acrilamida (2 % en moles), polímero con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 6 millones y una densidad de carga catiónica de aproximadamente 1,2 meq/g.

- C-PAM 4: Polímero catiónico en base a acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (90 % en moles) y cloruro de acriloxietiltrimetil amonio (10 % en moles), polímero con un peso molecular medio de aproximadamente 6 millones y una densidad de carga catiónica de aproximadamente 1,2 meq/g.
- 5 PAC: Policloruro de aluminio catiónico con una densidad de carga catiónica de aproximadamente 8,0 meq/g.
- C-PAI 1: Poliamina catiónica con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 200.000 y una densidad de carga catiónica de aproximadamente 7 meq/g.
- 10 C-PAI 2: Poliamina catiónica con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 400.000 y una densidad de carga catiónica de aproximadamente 7 meq/g.
- A-PAM: Polímero aniónico en base a acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (80 % en moles) y ácido acrílico (20 % en moles), polímero con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 12 millones y una densidad de carga aniónica de aproximadamente 2,6 meq/g.
- 15 A-X-PAM: Polímero aniónico reticulado basado en acrilamida preparado por polimerización de acrilamida (30 % en moles) y ácido acrílico (70 % en moles), polímero con un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 100,000 y una densidad de carga aniónica de aproximadamente 8,0 meq/g.
- Sílice: Polímero inorgánico aniónico de condensación de ácido silícico en forma de sol de sílice coloidal modificada con aluminio con un valor S de aproximadamente 21 y que contiene partículas en base a sílice con una área de superficie específica de aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g.
- 20 Bentonita: Bentonita

#### Ejemplo 1

El rendimiento del drenaje (deshidratación) se evaluó por medio de un Analizador de Drenaje Dinámico (DDA, del inglés Dynamic Drainage Analyser), disponible en Akribi, Suecia, el cual mide el tiempo para drenar un volumen dado de pasta papelera a través de una malla de alambre cuando se retira un tapón y se aplica vacío al lado opuesto de la malla de alambre sobre la que está presente la pasta papelera.

La pasta papelera usada en los ensayos se basó en material de fibras TMP al 75 % y DIP al 25 % y agua blanca sedimentada procedente de una fábrica de papel de prensa. La consistencia de la pasta papelera fue 0,78 %. La conductividad de la pasta papelera fue 1,5 mS/cm y el pH fue 6,8.

Con el fin de simular adiciones después de todos los puntos de alto cizallamiento, 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 1.000 rpm durante 20 segundos,
- (ii) agitación a 2.000 rpm durante 10 segundos,
- (iii) agitación a 1.000 rpm durante 15 segundos mientras se hacían las adiciones, y
- 35 (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 (nivel de adición de 5 kg/t) se hizo 15 segundos antes de la deshidratación, la segunda adición (nivel de adición de 0,8 kg/t) se hizo 10 segundos antes de la deshidratación y la tercera adición (nivel de adición de 0,5 kg/t) se hizo 5 segundos antes de la deshidratación.

40 La Tabla 1 muestra los tiempos de deshidratación a diferentes modos de adición. Los niveles de adición del polímero y de la bentonita se calcularon como producto seco sobre sistema de pasta papelera seca, y los soles de partículas en base a sílice se calcularon como SiO<sub>2</sub> y se basaron sobre sistema de pasta papelera seca.

El Ensayo Número 1 muestra el resultado sin aditivo alguno. Los Ensayos de Números 2 a 4 ilustran los procedimientos usados para comparar y los Ensayos de Números 5 a 7 ilustran el procedimiento según la invención.

45

Tabla 1

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempo de Deshidratación [s]
1	-	-	-	60,6
2	C-PAI 1	C-RAM 4	Bentonita	24,5
3	C-PAI 1	C-PAM 4	Bentonita	24,4
	C-PAI 2			
	(1:1)			
4	-	C-PAM 4	Bentonita	32,4
5	C-PAM 1	C-PAM 3	Sílice	22,4
6	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	21,2
7	C-PAM 2	C-PAM 3	Sílice	19,0

La Tabla 1 muestra que el procedimiento según la presente invención dio como resultado una deshidratación mejorada.

5 Ejemplo 2

El rendimiento de drenaje se evaluó mediante el uso de DDA según el Ejemplo 1.

La pasta papelera usada en el ensayo se basó en material de fibras TMP al 75 % y DIP al 25 % y agua de blanqueo procedente de una fábrica de papel. La consistencia de la pasta papelera fue 0,77 %. La conductividad de la pasta papelera fue 1,6 mS/cm y el pH fue 7,2.

10 Con el fin de simular adiciones antes y después de todos los puntos de alto cizallamiento, 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 1.000 rpm durante 25 segundos mientras se hacían de 0 a 2 adiciones,

(ii) agitación a 2.000 rpm durante 10 segundos,

15 (iii) agitación a 1.000 rpm durante 15 segundos mientras se hacían de 0 a 3 adiciones, y

(iv) deshidratación de la pasta papelera mientras se registraba automáticamente el tiempo de deshidratación.

20 Las adiciones a la pasta papelera se hicieron como sigue: La primera adición, si la hubo, se hizo de 45 a 15 segundos antes de la deshidratación, la segunda adición, si la hubo, se hizo de 25 a 10 segundos antes de la deshidratación y la tercera adición, si la hubo, se hizo 5 segundos antes de la deshidratación. La Tabla 2 muestra los tiempos de deshidratación a diferentes modos de adición. Los tiempos de adición se dan en segundos antes de la deshidratación, y los niveles de adición se dan en kg/t para las primera, segunda y tercera adiciones ( $1^a$  /  $2^a$  /  $3^a$ ), respectivamente. Los niveles de adición del polímero se calcularon como producto seco sobre sistema de pasta papelera seca, y los de las partículas en base a sílice se calcularon como  $SiO_2$  y se basaron en sistema de pasta papelera seca.

25 El Ensayo Número 1 muestra el resultado sin aditivo alguno. Los Ensayos de Números 2 a 7 ilustran los procedimientos usados para comparar y los Ensayos de Números 8 a 10 ilustran el procedimiento según la invención.

Tabla 2

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempos de Adición [s] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Niveles de Adición [kg/t] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Tiempo de Deshidratación [s]
1	-	-	-	-	-	84,0
2	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	45 / 25 / 5	0,1 / 0,2 / 0,5	61,8
3	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	45 / 25 / 5	0,2 / 0,2 / 0,5	50,2
4	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	45 / 25 / 5	0,1 / 0,5 / 0,5	39,0
5	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	45 / 10 / 5	0,1 / 0,2 / 0,5	56,0
6	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	45 / 10 / 5	0,2 / 0,2 / 0,5	46,0
7	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	45 / 10 / 5	0,1 / 0,5 / 0,5	32,1
8	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	15 / 10 / 5	0,1 / 0,2 / 0,5	48,2
9	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	15 / 10 / 5	0,2 / 0,2 / 0,5	43,8
10	C-PAM 2	C-PAM 4	Sílice	15 / 10 / 5	0,1 / 0,5 / 0,5	31,0

Es evidente a partir de la Tabla 2 que el procedimiento según la presente invención dio lugar a una deshidratación mejorada.

5 Ejemplo 3

El rendimiento de drenaje se evaluó según el procedimiento del Ejemplo 2.

El rendimiento de la retención se evaluó por medio de un nefelómetro, disponible en Novasina, Suiza, midiendo la turbidez del filtrado, el agua blanca, obtenido al drenar la pasta papelera. La turbidez se midió en unidades NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

10 En este ejemplo se usaron de manera similar la pasta papelera y los modos de agitación y de adición usados en el Ejemplo 2.

La Tabla 3 muestra el efecto de deshidratación a diferentes modos de adición. El Ensayo Número 1 muestra el resultado sin aditivo alguno. Los Ensayos de Números 2 a 3 ilustran los procedimientos usados para comparar y el Ensayo Número 4 ilustra el procedimiento según la invención.

15

Tabla 3

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempos de adición [s] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Niveles de Adición [kg/t] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Tiempo de Deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	-	84,0	100
2	C-PAM 2	A-PAM	Sílice	45 / 25 / 5	0,8 / 0,2 / 0,5	66,0	31
3	C-PAM 2	A-PAM	Sílice	45 / 10 / 5	0,8 / 0,2 / 0,5	61,9	32
4	C-PAM 2	A-PAM	Sílice	15 / 10 / 5	0,8 / 0,2 / 0,5	53,2	26

La Tabla 3 muestra que el procedimiento de la presente invención dio como resultado un rendimiento de drenaje mejorado.

Ejemplo 4

El rendimiento de drenaje y de retención se evaluó según el procedimiento del Ejemplo 3. En este ejemplo se usaron de manera similar la pasta papelera y los modos de agitación y de adición usados en el Ejemplo 2.

5 La Tabla 4 muestra el efecto de deshidratación a diferentes modos de adición. El Ensayo Número 1 muestra el resultado sin aditivo alguno. Los Ensayos de Números 2 a 7 ilustran los procedimientos usados para comparar y los Ensayos de Números 8 a 9 ilustran los procedimientos según la invención.

Tabla 4

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempos de adición [s] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Niveles de Adición [kg/t] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Tiempo de Deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	-	84,0	100
2	C-PAM 2	-	A-PAM	45 / - / 5	0,2 / - / 0,3	148,0	76
3	C-PAM 2	-	A-PAM	15 / - / 5	0,2 / - / 0,3	162,4	58
4	-	C-PAM 4	A-PAM	- / 25 / 5	- / 0,8 / 0,3	101,0	18
5	-	C-PAM 4	A-PAM	- / 10 / 5	- / 0,8 / 0,3	82,2	26
6	C-PAM 2	C-PAM 4	A-PAM	45 / 25 / 5	0,2 / 0,8 / 0,2	77,4	20
7	C-PAM 2	C-PAM 4	A-PAM	45 / 10 / 5	0,2 / 0,8 / 0,3	60,0	22
8	C-PAM 2	C-PAM 4	A-PAM	15 / 10 / 5	0,2 / 0,8 / 0,2	49,0	17
9	C-PAM 2	C-PAM 4	A-PAM	15 / 10 / 5	0,2 / 0,8 / 0,3	52,5	20

10 La Tabla 4 muestra que el procedimiento según la presente invención dio lugar a un rendimiento de drenaje (deshidratación) y de retención mejorados.

Ejemplo 5

El rendimiento de drenaje y de retención se evaluó según el procedimiento del Ejemplo 3. En este ejemplo se usaron de manera similar los modos de agitación y de adición usados en el Ejemplo 2.

15 La pasta papelera usada en este ejemplo se basó en material de fibras TMP al 75 % y DIP al 25 % y agua de blanqueo procedente de una fábrica de papel de prensa. La consistencia de la pasta papelera fue 0,82 %. La conductividad de la pasta papelera fue 1,7 mS/cm y el pH fue 7,2.

La Tabla 5 muestra el efecto de deshidratación a diferentes modos de adición. El Ensayo Número 1 muestra el resultado sin aditivo alguno. Los Ensayos de Números 2 a 8 ilustran los procedimientos usados para comparar y el Ensayo Número 9 ilustra el procedimiento según la invención.

20

Tabla 5

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempo de Adición [s] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Valores de Adición [kg/t] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Tiempo de Deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
1	-	-	-	-	-	93,9	82
2	-	C-PAM 4	Sílice	- / 25 / 5	- / 0,2 / 0,5	67,7	58
3	-	C-PAM 4	Sílice	- / 10 / 5	- / 0,2 / 0,5	60,7	68

ES 2 534 249 T3

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempo de Adición [s] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Valores de Adición [kg/t] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Tiempo de Deshidratación [s]	Turbidez [NTU]
4	PAC	-	Sílice	45 / - / 5	2 / - / 0,5	88,5	62
5	PAC	-	Sílice	15 / - / 5	2 / - / 0,5	83,5	73
6	PAC	C-PAM 4	-	45 / 25 / -	2 / 0,2 / -	51,8	52
7	PAC	C-PAM 4	-	45 / 10 / -	2 / 0,2 / -	54,5	56
8	PAC	C-PAM 4	Sílice	45 / 10 / 5	2 / 0,2 / 0,5	54,6	51
9	PAC	C-PAM 4	Sílice	15 / 10 / 5	2 / 0,2 / 0,5	51,2	48

La Tabla 5 muestra que el procedimiento según la presente invención dio lugar a un rendimiento de drenaje (deshidratación) y de retención mejorados.

Ejemplo 6

- 5 El rendimiento de drenaje se evaluó según el procedimiento del Ejemplo 2. En este ejemplo se usaron de manera similar la pasta papelera y los modos de agitación y de adición usados en el Ejemplo 5.

La Tabla 6 muestra el efecto de deshidratación a diferentes modos de adición. El Ensayo Número 1 muestra el resultado sin aditivo alguno. Los Ensayos de Números 2 a 6 ilustran los procedimientos que empleaban aditivos usados para comparar (Ref.) y el Ensayo Número 7 ilustra el procedimiento según la invención.

10

Tabla 6

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempo de Adición [s] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Valores de Adición [kg/t] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Tiempo de Deshidratación [s]
1	-	-	-	-	-	93,9
2	PAC	C-PAM 4	-	45 / 25 / -	2 / 0,2 / -	51,8
3	PAC	C-PAM 4	-	45 / 10 / -	2 / 0,2 / -	54,5
4	PAC	C-PAM 4	-	15 / 10 / -	2 / 0,2 / -	48,7
5	PAC	C-PAM 4	A-X-PAM	45 / 25 / 5	2 / 0,2 / 0,1	44,8
6	PAC	C-PAM 4	A-X-PAM	45 / 10 / 5	2 / 0,2 / 0,1	43,9
7	PAC	C-PAM 4	A-X-PAM	15 / 10 / 5	2 / 0,2 / 0,1	42,9

La Tabla 6 muestra que el procedimiento según la presente invención dio como resultado un rendimiento de deshidratación mejorado.

Ejemplo 7

- 15 El rendimiento de drenaje se evaluó según el procedimiento del Ejemplo 2. En este ejemplo se usaron de manera similar la pasta papelera y los modos de agitación y de adición usados en el Ejemplo 5.

La Tabla 7 muestra el efecto de deshidratación a diferentes modos de adición. El Ensayo Número 1 muestra el resultado sin aditivo alguno. Los Ensayos de Números 2 a 7 ilustran los procedimientos usados para comparar y el Ensayo Número 8 ilustra el procedimiento según la invención.

Tabla 7

Ensayo Número	Primera Adición	Segunda Adición	Tercera Adición	Tiempo de Adición [s] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Valores de Adición [kg/t] 1 <sup>a</sup> / 2 <sup>a</sup> / 3 <sup>a</sup>	Tiempo de Deshidratación [s]
1	-	-	-	-	-	93,9
2	PAC	-	A-PAM	45 / - / 5	0,2 / - / 0,1	185,0
3	PAC	-	A-PAM	15 / - / 5	0,2 / - / 0,1	96,8
4	-	C-PAM 4	A-PAM	- / 25 / 5	- / 0,8 / 0,1	76,5
5	-	C-PAM 4	A-PAM	- / 10 / 5	- / 0,8 / 0,1	55,1
6	PAC	C-PAM 4	A-PAM	45 / 25 / 5	0,2 / 0,8 / 0,1	107,0
7	PAC	C-PAM 4	A-PAM	45 / 10 / 5	0,2 / 0,8 / 0,1	61,5
8	PAC	C-PAM 4	A-PAM	15 / 10 / 5	0,2 / 0,8 / 0,1	39,8

La Tabla 7 muestra que el procedimiento según la presente invención dio como resultado un rendimiento de deshidratación mejorado.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producir papel, el cual comprende:
  - (i) proporcionar una suspensión acuosa que comprende fibras celulósicas,
  - 5 (ii) añadir a la suspensión después de todos los puntos de alto cizallamiento, teniendo lugar el último punto de alto cizallamiento en un tamiz centrífugo:
    - un primer polímero que es un polímero catiónico soluble en agua con una densidad de carga por encima de 2,5 meq/g;
    - un segundo polímero que es un polímero soluble en agua; y
    - 10 un tercer polímero que es un polímero aniónico seleccionado del grupo que consiste en polímeros aniónicos en base a acrilamida dispersables en agua y solubles en agua o polímeros aniónicos en base a sílice; y
    - (iii) deshidratar la suspensión obtenida para formar papel.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde primer polímero es un polímero orgánico.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde primer polímero es un polímero catiónico en base a acrilamida.
- 15 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde primer polímero tiene un peso molecular de al menos 500.000.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde primer polímero es un polímero inorgánico.
6. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 5, en donde primer polímero es policloruro de aluminio.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el segundo polímero tiene un peso molecular por encima de 500.000.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde el segundo polímero tiene un peso molecular por encima de 1.000.000.
9. El procedimiento de la reivindicación 7, en donde segundo polímero es un polímero en base a acrilamida.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el segundo polímero es catiónico.
- 25 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el segundo polímero es aniónico.
12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tercer polímero aniónico se selecciona de polímeros aniónicos en base a sílice.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los polímeros aniónicos en base a sílice se preparan mediante polimerización por condensación de compuestos de sílice, con los polímeros en base a sílice homopolimerizados o co-polimerizados.
- 30 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en donde los compuestos de sílice son ácido silícico y silicatos.
15. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el tercer polímero aniónico es un polímero en base a acrilamida dispersable en agua y soluble en agua.
- 35 16. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde los polímeros aniónicos en base a sílice comprenden partículas aniónicas en base a sílice en el intervalo coloidal con un tamaño promedio de partícula en el intervalo de desde 1 a 10 nm.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el primer polímero tiene una densidad de carga por encima de 4,0 meq/g.
- 40 18. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde después de las adiciones del primer, segundo y tercer polímeros la suspensión celulósica se alimenta en la caja de entrada que expulsa la suspensión sobre una malla de alambre de formación para su drenaje.