

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 432**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37 (2006.01)

D21H 17/45 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 17/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2011 E 11752300 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2601346**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de papel y de cartón, que presenta propiedades mejoradas de retención y de escurrido**

30 Prioridad:

02.08.2010 FR 1056367

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

28.10.2015

73 Titular/es:

**S.P.C.M. SA (100.0%)
ZAC de Milieux
42160 Andrézieux Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**FAUCHER, GATIEN y
HUND, RENÉ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 549 432 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de papel y de cartón, que presenta propiedades mejoradas de retención y de escurrido

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de papel y de cartón, que presenta propiedades mejoradas de retención y de escurrido. De manera más precisa, la invención tiene por objeto un proceso de fabricación en el que intervienen por lo menos dos agentes de retención y de escurrido, a saber, un agente principal y un agente secundario. Tiene también por objeto los papeles y los cartones obtenidos por este proceso.
- 10 La puesta en práctica de sistemas de retención ya es conocida en los procesos de fabricación de papel. Su función consiste en mejorar la retención (es decir, la cantidad de cargas en el papel) y el escurrido (es decir, la velocidad de drenado del agua) durante la fabricación de la hoja.
- 15 En la patente EP 1 328 161 se describe un sistema para mejorar la retención y el escurrido durante la fabricación del papel o del cartón empleando tres agentes de retención. El primero es un floculante catiónico de viscosidad intrínseca IV superior a 4 dl/g, el segundo es una materia silíceas y el tercero es un polímero aniónico soluble en agua de IV superior o igual a 4 dl/g.
- 20 Todos los sistemas de retención y de escurrido conocidos de la técnica anterior se caracterizan porque, como agente principal de retención, tienen polímeros solubles en agua de peso molecular elevado, superior a 1 millón de g/mol, en general superior a 3 millones, llamados floculantes. Por lo general son catiónicos y tienen la particularidad, gracias a su peso molecular elevado, de presentarse en forma de emulsión (inversa), de microemulsión, de polvo o de dispersión.
- 25 La degradación de Hofmann de un (co)polímero base es una reacción ya conocida que permite convertir una amida en una amina primaria que posee un átomo de carbono menos.
- 30 Los productos de la degradación de Hofmann son ya conocidos por su utilización como agentes de resistencia en seco. En la práctica, el peso molecular del producto de la degradación es aprox. inferior a 1 millón de g/mol, es decir, muy inferior al peso molecular de los polímeros catiónicos empleados como agentes de escurrido y de retención (superior a 2 millones de g/mol). Como agentes de resistencia para los procesos de fabricación de papel están asociados a resinas aniónicas de peso molecular bajo.
- 35 Se trata en general de polímeros de peso molecular elevado (por lo menos 1 millón de g/mol), de carácter catiónico débil. Estos polímeros se introducen en general en una cantidad de 50 a 800 g/t de polímero seco, cantidad referida al papel seco.
- 40 Los puntos de introducción de estos agentes en el proceso papelerero se sitúan por lo general en el circuito corto, es decir, después de la bomba de mezclado (fan pump), a saber en pasta diluida (thin stock), cuya concentración por lo general es inferior al 1 % en peso de materia seca, concentración comprendida con mayor frecuencia entre el 0,1 y el 0,7 %.
- 45 A diferencia de las propiedades de retención y de drenaje, la resistencia en seco representa la capacidad de la hoja de resistir los esfuerzos y las degradaciones mecánicas, como son la perforación, el desgarrar, la tracción, la delaminación y diferentes formas de compresión. Se trata de propiedades finales de la hoja.
- 50 Las resistencias de la resistencia en seco son por lo general polímeros de peso molecular medio (entre 10.000 y 1.000.000 g/mol) y las dosificaciones usuales que se aplican se sitúan aprox. entre 1,5 y 2 kg/t (polímero seco referido a papel seco), es decir, de 5 a 10 veces más elevadas que las dosis aplicadas a la retención y al escurrido, a pesar de que en la solicitud WO 2009/013423 se publica una horquilla grande, comprendida entre 100 y 20.000 g/t.
- 55 Por lo demás, los puntos de introducción de estas resinas de resistencia en seco, a saber, en el caso de un polímero catiónico, se sitúan en general en la pasta espesa, también llamada "thick stock", cuya concentración de materia seca es por lo general superior al 1 % y con mayor frecuencia superior al 2 %, por lo tanto antes de la bomba de mezcla (fan pump) y por consiguiente antes de la dilución con las aguas blancas.
- 60 La empresa solicitante precisa además que los ejemplos de la solicitud WO 2009/13423 mencionan concentraciones de pasta del orden del 0,3 al 0,5 %, lo cual corresponde a valores requeridos para efectuar los ensayos normalizados de laboratorio, pero que no se ajustan a las concentraciones de pasta de los procesos industriales, en los que se emplean agentes de resistencia en seco y que por lo general tienen concentraciones de materia seca superiores al 2 %.
- 65 Los polímeros que aportan resistencia en seco se fijan sobre las fibras mediante un enlace de hidrógeno y/o iónico para, una vez se haya secado la hoja, mejorar la resistencia mecánica del papel.

Es, pues, obvio que por un lado se recomiendan buenas propiedades de retención y de escurrido para optimizar la fabricación del papel y, por tanto, la productividad de la máquina de papel y por otro lado, de manera totalmente diferente, las buenas propiedades de resistencia en seco tendrán el efecto de mejorar las propiedades mecánicas (es decir, la calidad) de la hoja.

5 En la descripción y en las reivindicaciones que siguen, todas las dosificaciones de polímero expresadas en g/t se indican en peso de polímero activo por tonelada de pasta seca.

10 La resistencia del papel en seco es por definición la resistencia de la hoja secada normalmente. Los valores de resistencia al reventamiento (estallido) y a la tracción dan tradicionalmente una indicación de la resistencia del papel en seco.

15 Un efecto secundario de la aplicación de estos sistemas de resistencia en seco, en dosificaciones importantes, va acompañado de manera accesoria de una mejora de la retención, pero con costes prohibitivos, que no justifican en modo alguno su utilización para este único fin.

20 De lo que precede se desprende que, en la fecha del depósito de la presente solicitud, ya se conocía que para mejorar la resistencia en seco dentro de un proceso de fabricación de papel o de cartón se puede asociar un producto de degradación de Hofmann, catiónico, de bajo peso molecular, a una resina aniónica, también de bajo peso molecular, los dos agentes se introducen durante el proceso en dosis del orden de 1,5 a 2 kg/t.

A pesar de los progresos realizados en estos últimos años, la industria papelera sigue tropezando con los siguientes problemas en los sistemas de retención y de escurrido:

- 25 - dificultad y coste de puesta en práctica de floculantes catiónicos como agente principal de retención. Su alto peso molecular obliga a utilizarlos en formas que requieren unidades de preparación (inversión de las emulsiones, disolución de los polvos), que son costosas en mano de obra, en equipo y en mantenimiento. Los pasos necesarios de filtración son también la causa de numerosos paros de la línea y de costes suplementarios;
- 30 - un problema de filtración de las partículas insolubles, incluso un taponamiento de los filtros, puede ocasionar defectos importantes en la máquina de papel: roturas, defectos del papel, por ejemplo claros, agujeros, etc.;
- el impacto negativo en la formación de la hoja, cuando se emplean polímeros de peso molecular demasiado alto o grandes dosis de polímeros de peso molecular alto;
- 35 - el empleo de floculantes de peso molecular elevado, requerido por las velocidades de las máquinas cada vez más elevadas, que se traducen en cizallamiento, así como la cantidad cada vez más elevada de cargas en la hoja.

La empresa solicitante ha constatado de manera absolutamente sorprendente que la puesta en práctica de un sistema similar al descrito en los documentos citados previamente, en el que:

- 40 - se reemplaza la resina aniónica de bajo peso molecular por un polímero aniónico de peso molecular elevado,
- se cambia la dosificación de cada uno de los dos polímeros de 1500 a 2000 g/t para dejarla entre 100 y 800 g/t en el caso del polímero catiónico y entre 50 y 800 g/t en el caso del polímero aniónico,

permite mejorar la retención y el escurrido en un proceso de fabricación de papel o de cartón.

45 La invención presenta, pues, la ventaja de emplear un polímero catiónico de bajo peso molecular sin requerir pasos de cizallamiento difícilmente controlable y sin equipo pesado de ejecución (simple dilución en línea o tangencial en lugar de una unidad compleja de preparación) para mejorar la retención y el escurrido.

50 En otros términos, la invención tiene por objeto un proceso de fabricación de hoja de papel y/o de cartón que presenta con ventaja propiedades mejoradas de retención y de escurrido, según el cual, antes de la formación de dicha hoja y/o de dicho cartón, se añade a la suspensión de fibras por uno o por varios puntos de inyección por lo menos dos agentes de retención, a saber:

- 55 - un agente principal de retención que corresponde a un (co)polímero de densidad de carga catiónica superior a 2 meq./g, obtenido por reacción de degradación de Hofmann, en solución acuosa, en presencia de un hidróxido alcalinotérreo y/o alcalino y de un hipohalogenuro alcalinotérreo y/o alcalino, con un (co)polímero base que consta por lo menos de un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida) y la N,N-dimetilacrilamida,
- 60 - un agente secundario de retención que corresponde a un polímero soluble en agua o hinchable con agua, de densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g.

El proceso se caracteriza porque:

- 65 - se introduce el agente principal de retención en la suspensión de fibras a razón de 100 a 800 g/t de pasta seca,
- se introduce el agente secundario de retención en la suspensión de fibras a razón de 50 a 800 g/t de pasta seca y presenta una viscosidad intrínseca IV superior a 3 dl/g.

En una forma preferida de ejecución, el agente principal de retención se introduce en la suspensión de fibras a razón de 200 a 500 g/t de pasta seca.

5 De igual modo, el agente secundario de retención se introduce en la suspensión de fibras con ventaja a razón de 80 a 500 g/t, con preferencia entre 100 y 350 g/t.

10 Por lo demás, el uso de un producto de peso molecular bajo permite llevar a la práctica el sistema de retención, eventualmente sin cizallamiento intermedio, incluso después del último punto de cizallamiento (centriscreen), lo cual tiene como consecuencia la limitación de las dosis de cada ingrediente al tiempo que se conserva un alto nivel de prestaciones.

En otros términos, en una forma especial de ejecución, la introducción de los agentes de retención se realiza, si se presenta el caso, con un paso de cizallamiento intercalado.

15 El sistema de por lo menos 2 componentes puede emplearse con éxito para la fabricación de papeles y cartones de embalaje, de papeles de sustrato de capa, de todo tipo de papeles, cartones o similares que requieran propiedades mejoradas de retención y de escurrido, con un incremento de la formación, en dosis del agente principal de retención comprendidas entre 100 y 800 g/t de pasta seca, lo cual es imposible en el caso de los agentes habituales de retención de tipo poliacrilamida catiónica de peso molecular elevado.

20 Tal como se ha mencionado antes, según la presente invención se ha descubierto de manera sorprendente y totalmente inesperada que en un sistema de retención y escurrido de por lo menos dos componentes, el floculante catiónico empleado tradicionalmente podía sustituirse por un (co)polímero catiónico obtenido por reacción de degradación de Hofmann con un (co)polímero de acrilamida, cuando se emplea en combinación con un polímero aniónico de peso molecular elevado soluble en agua o hinchable con agua.

25 En el proceso de la invención se emplea por lo menos un agente de retención principal, que es un (co)polímero obtenido por reacción de degradación de Hofmann con un (co)polímero de acrilamida (y/o de metacrilamida) y/o de N,N-dimetilacrilamida, dicho (co)polímero está caracterizado porque:

- 30
- el polímero se presenta en forma de solución acuosa;
 - su peso molecular es inferior a 1 millón de g/mol, con preferencia inferior a 500.000 g/mol, con preferencia especial inferior a 100.000 g/mol;
 - su carácter catiónico es superior a 2 meq./g, con preferencia superior a 4 meq./g;
 - 35 - se introduce en dosis comprendidas entre 100 y 800 g de polímero activo por tonelada de pasta seca (g/t), con preferencia entre 200 y 500 g/t.

40 En el proceso de la invención se emplea por lo menos un segundo agente de retención, que es un polímero soluble en agua o hinchable en agua, que tiene una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g y se caracteriza porque:

- 45
- tiene una viscosidad intrínseca IV superior a 3 dl/g;
 - se introduce en dosis comprendidas entre 50 y 800 g de polímero activo por tonelada de pasta seca (g/t), con preferencia entre 80 y 500 g/t y con preferencia especial entre 100 y 350 g/t.

Se entiende por IV la viscosidad intrínseca expresada en dl/g.

50 Los expertos estaban disuadidos del uso, como agente principal de retención, de un compuesto de peso molecular muy bajo, basado en la acrilamida, inadecuado en especial para flocular fibras, sobre todo cuando el proceso se lleva a cabo en circuitos cerrados, cuando se emplean fibras recicladas y cuando tiene lugar con velocidades elevadas de la máquina de papel. Uno de los méritos de la invención consiste en haber elaborado un proceso de fabricación de papel que emplea como agente principal de retención una solución acuosa que no requiere ningún paso obligado de preparación. El (co)polímero catiónico de la invención puede introducirse fácilmente de modo sencillo con una solución tangencial o en línea, lo que permite su incorporación instantánea en la parte húmeda de la máquina.

55 Según la invención se puede añadir también un agente terciario de retención, ya sea entre los dos agentes citados previamente, ya sea después del agente secundario. Se trata de derivados de sílice, por ejemplo partículas de sílice, entre las cuales cabe mencionar las bentonitas, las montmorillonitas o los derivados de tipo silicatos de aluminio o borosilicatos, las zeolitas, las caolinitas o los silicatos coloidales modificados o no.

60 Las adiciones del agente principal de retención y de los agentes secundarios y terciarios se realizan intercalando o no un paso de cizallamiento, por ejemplo a nivel de la bomba de mezclado, también llamada "fan pump". En este contexto se remite a la descripción de la patente US-4 753 710 así como a una técnica anterior muy amplia dedicada al punto de adición del agente de retención con respecto a los pasos de cizallamiento existentes en la máquina, sobre todo la patente US-3 052 595, Unbehend, TAPPI vol. 59, nº 10, octubre de 1976, Luner, 1984 Papermakers

Conference o TAPPI abril de 1984, pp. 95-99, Sharpe, Merck and Co. Inc., Rahway, NJ, EE. UU., alrededor de 1980, capítulo 5: Polyelectrolyte Retention Aids, Brin, TAPPI vol. 56, octubre de 1973, pp. 46 y sig. y Waech, TAPPI marzo de 1983, p. 137 o incluso en la patente US-4 388 150.

5 El proceso de la invención permite obtener una retención claramente mejorada. Se mejoran igualmente, lo cual constituye una característica suplementaria de este perfeccionamiento, las propiedades de escurrido sin deteriorar la calidad de formación de la hoja y esto incluso en dosis de agente principal de retención comprendidas entre 100 y 800 g de materia activa por tonelada de pasta seca.

10 Este proceso puede alcanzar un nivel de prestaciones sin parangón hasta el momento en la aplicación papelera para la retención total y de las cargas, y del escurrido, incluyendo las pastas de papel que contienen concentraciones elevadas de fibras recicladas.

A. Agente principal de retención

15 El agente principal de retención se elige entre los copolímeros catiónicos o anfóteros, caracterizados porque se obtienen por degradación de tipo Hofmann de un producto previo basado en la acrilamida (polímero base) en presencia de un hidróxido alcalino y/o alcalinotérreo (con ventaja, el hidróxido sódico) y un hipoclorito alcalino y/o alcalinotérreo (con ventaja, el hipoclorito sódico).

20 El copolímero base es un polímero sintético, soluble en agua, basado de la acrilamida, que contiene por lo menos un monómero no iónico, por ejemplo la acrilamida, y eventualmente otros monómeros, por ejemplo uno o varios monómeros, ya sean catiónicos, por ejemplo el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), ya sean aniónicos, por ejemplo el ácido acrílico, ya sean de carácter hidrófobo.

25 Con mayor precisión, el copolímero "base" empleado contiene:

- por lo menos un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida) y la N,N-dimetilacrilamida,

30 - y eventualmente por lo menos

• un monómero etilénico catiónico no saturado, elegido con preferencia entre el grupo formado por los monómeros de tipo dialquilaminoalquil-(met)acrilamida, dialilamina, metildialilamina y sus sales de amonio cuaternarios y ácidos. Cabe citar en particular el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC);

35 • y/o un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la N-vinilacetamida, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona y/o el acetato de vinilo;

• y/o un monómero aniónico de tipo ácido o anhídrido, elegido entre el grupo formado por ácido (met)acrílico, el ácido acrilamidometilpropilsulfónico, el ácido itacónico, el anhídrido maleico, el ácido maleico, el ácido metalil-sulfónico, el ácido vinil-sulfónico y sus sales.

40 Es importante notar que, en asociación con estos monómeros, es también posible emplear monómeros insolubles en agua, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que lleven un grupo funcional hidrófobo. En el momento de su emplea, estos monómeros se utilizarán en cantidades muy pequeñas, inferiores al 10 % molar, con preferencia inferiores al 5 % molar, incluso inferiores al 1 % molar y se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de acrilamida, por ejemplo las N-alkilacrilamidas, por ejemplo la N,N-dihexilacrilamida, los derivados de ácidos acrílico, por ejemplo los acrilatos y los metacrilatos de alquilo.

Según una característica preferida de la invención, el polímero base podrá ser ramificado.

50 Se podrá efectuar la ramificación con preferencia durante (o eventualmente después de) la polimerización del polímero "base", en presencia de un agente ramificador y eventualmente de un agente de transferencia. Se encontrará a continuación una lista no limitante de agentes ramificadores: la metileno-bisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el diglicidiléter del etilenglicol, o los compuestos epoxi o cualquier otro medio que permita la reticulación, que los expertos conocen bien.

60 En la práctica, el agente de ramificación se introduce con ventaja a razón de cinco a cincuenta mil (de 5 a 50000) partes por millón en peso, referidas a la materia activa, con preferencia de 5 a 10000, con ventaja de 5 a 5000. El agente de ramificación es con ventaja la metileno-bis-acrilamida (MBA).

65 El polímero empleado como base para la reacción de degradación de Hofmann no requiere el desarrollo de un procedimiento de polimerización especial. Se emplean las principales técnicas de polimerización, que los expertos conocen bien: la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa) y posterior paso de destilación o sin este paso y/o de secado por atomización, la polimerización en suspensión, la polimerización en solución, siendo preferidas las dos técnicas mencionadas en último lugar.

Esta base se caracteriza por tener con ventaja un peso molecular superior a 5000 y sin limitación en cuanto a su máximo; el único factor de limitación será, por exigencias evidentes de su empleo, la viscosidad de la solución polimérica, que es función de la concentración del (co)polímero y de su peso molecular.

5 También es posible añadir a la solución del copolímero base, antes o durante la reacción de degradación de Hofmann, ciertos aditivos que son susceptibles de reaccionar con los grupos funcionales isocianato del polímero, generados en el curso de la degradación. De modo general se trata de moléculas que llevan grupos funcionales químicos nucleófilos, por ejemplo grupos funcionales hidroxilo, amina. A título ilustrativo, los aditivos en cuestión podrán ser, pues, del grupo de los alcoholes, los polioles (p. ej. almidón), las poliaminas, las polietileniminas.

10 La reacción de Hofmann requiere la conversión de los grupos funcionales amida en grupos funcionales amina, en la que intervienen 2 factores principales (expresados en proporciones molares):

- alfa = (hipoclorito alcalino y/o alcalinotérrico / (met)acrilamida) y
- 15 - beta = (hidróxido alcalino y/o alcalinotérrico / hipoclorito alcalino y/o alcalinotérrico)

A partir de una solución de copolímero "base" ya descrito previamente, de una concentración comprendida entre el 5 y el 40 % en peso, con preferencia entre el 20 y el 25 %, se determina la cantidad molar de grupos funcionales (met)acrilamida totales. Entonces se elige el nivel de degradación alfa deseado (que equivale al grado de grupos funcionales amina deseados), que permite determinar la cantidad seca de hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérrico y a continuación el coeficiente beta, que permite determinar la cantidad seca de hidróxido alcalino y/o alcalinotérrico.

20 Se prepara seguidamente una solución de hipohalogenuro alcalino y/o alcalinotérrico y de hidróxido alcalino y/o alcalinotérrico a partir de los datos alfa y beta. Según la invención, los reactivos empleados con preferencia son el hipoclorito sódico (lejía de cloro) y la sosa (hidróxido sódico).

25 En la práctica, el producto de la degradación de Hofmann se obtiene por reacción de un hidróxido alcalinotérrico y un hipohalogenuro alcalinotérrico, en una proporción molar entre hidróxido e hipohalogenuro comprendida entre 2 y 6, con preferencia entre 2 y 5.

30 Según otra característica, el producto de la degradación de Hofmann se obtiene en una concentración superior al 4 % en peso, con preferencia superior al 7 %, con ventaja superior al 8 % y presentan con ventaja una viscosidad superior a 30 cps (en una concentración del 9 %, a 25°C, Brookfield LVI, 60 rpm), con preferencia superior a 40 cps.

35 La cantidad de agente principal de retención introducida en la suspensión se sitúa con ventaja entre 100 y 800 gramos de polímero activo por tonelada de pasta seca (g/t). La cantidad de agente principal de retención introducida se sitúa con preferencia entre 200 g/t y 500 g/t.

40 La inyección o la introducción del agente principal de retención según la invención se lleva a cabo antes de un eventual paso de cizallamiento, en la pasta de papel más o menos diluida según la práctica que los expertos ya conocen y por lo general en la pasta de papel diluida o "thin stock". En otros términos, la inyección del agente principal de retención se efectuará con ventaja en la pasta diluida que tiene una concentración como máximo del 2 %.

45 B. Agente secundario de retención

Según la invención, el agente secundario de retención se elegirá entre todos los tipos de polímeros orgánicos solubles en agua o hinchables en agua, cuya densidad de carga aniónica sea superior a 0,1 meq./g. Estos polímeros tienen una viscosidad intrínseca superiores a 3 dl/g.

50 En la práctica, el polímero empleado está constituido:

a. por lo menos por un monómero aniónico que contiene un grupo funcional ácido carboxílico (p. ej. ácido acrílico, ácido metacrílico y sus sales), o que contiene un grupo funcional ácido sulfónico (p. ej. ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico y sus sales) o que contiene grupos funcionales ácido fosfónico (p. ej. ácido vinilfosfónico);

eventualmente asociado con:

60 b. uno o varios monómeros no iónicos, elegidos entre la lista siguiente: la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinilacetamida, la N-vinilformamida, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico

c. uno o varios monómeros catiónicos, elegidos en particular y de modo no limitante entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) cuaternizado o salinizado y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizado o salinizado, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC);

d. uno o varios monómeros de carácter hidrófobo, por ejemplo los monómeros acrílicos, alílicos o vinílicos que llevan un grupo funcional hidrófobo. Se elegirán con preferencia entre el grupo formado por los derivados de la acrilamida, por ejemplo las N-alquilacrilamidas, por ejemplo la N-tert-butilacrilamida, la octilacrilamida y las N,N-dialquilacrilamidas, por ejemplo la N,N-dihexilacrilamida; los derivados de ácido acrílico, por ejemplo los acrilatos y los metacrilatos de alquilo;

e. uno o varios agentes ramificadores o reticulantes, elegidos con preferencia entre el grupo formado por la metileno-bisacrilamida (MBA), el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de polietilenglicol, la diacrilamida, el acrilato de cianometilo, el acrilato o el metacrilato de viniloxietilo, la trialilamina, el formaldehído, el glioxal, los compuestos de tipo éter de glicidilo, por ejemplo el éter de diglicidilo del etilenglicol, o los compuestos epoxi;

f. uno o varios agentes de transferencia, por ejemplo el alcohol isopropílico, el hipofosfito sódico, el mercaptoetano.

Según la invención, los polímeros solubles en agua empleados no necesitan el desarrollo de un procedimiento de polimerización especial. Pueden obtenerse por cualquier técnica de polimerización, que los expertos conocen bien (la polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en gel, la polimerización por precipitación, la polimerización en emulsión (acuosa o inversa), la polimerización en microemulsión y posterior paso de secado por atomización, la polimerización en suspensión, la polimerización micelar y posterior paso de precipitación).

Aparte de la selección de los monómeros y de los diferentes aditivos de polimerización, el polímero puede presentar una estructura lineal, ramificada, reticulada o una arquitectura de tipo peine (comb polymer) o estrella (star polymer).

El agente secundario de retención se introduce en la suspensión de manera muy especialmente preferida en una cantidad comprendida entre 50 g/t y 800 g/t en peso de polímero activo por tonelada de pasta seca, con preferencia entre 80 g/t y 500 g/t y con preferencia especial entre 100 y 350 g/t.

C. Agente terciario de retención

Estos agentes contienen con preferencia, pero sin carácter limitante, solo o en combinación: los derivados de sílice, por ejemplo las partículas de sílice, entre las que cabe mencionar las bentonitas procedentes de hectoritas, de esmectitas, de montmorillonitas, de nontronitas, de saponitas, de sauconitas, de hormitas, de atapulgitas y de sepiolitas, los derivados de tipo silicatos de aluminio o borosilicatos, las zeolitas, las caolinitas o las sílices coloidales modificadas o no.

Este tipo de agente terciario se introduce con preferencia inmediatamente antes de la caja de alimentación (entrada de pasta), en una cantidad comprendida entre 300 y 3000 g/t en peso seco de materia activa por tonelada de pasta seca, con preferencia entre 800 y 2000 g/t.

El agente terciario de retención puede elegirse también entre los polímeros orgánicos solubles en agua o hinchables en agua, que tienen una densidad de carga iónica superior a 0,1 meq./g, con ventaja una viscosidad intrínseca IV superior a 3 dl/g, este polímero será diferente del polímero empleado como agente secundario de retención. En esta hipótesis, la dosis del agente terciario de retención se elegirá dentro de la misma horquilla que el agente secundario de retención, es decir, en una cantidad comprendida entre 50 g/t y 800 g/t en peso de polímero activo por tonelada de pasta seca, con preferencia entre 80 g/t y 500 g/t y con preferencia especial entre 100 y 350 g/t.

En una forma ventajosa de ejecución se añade un coagulante a la suspensión de fibras, antes de la adición del agente principal de retención.

Como los expertos ya saben, el uso de este tipo de producto permite neutralizar los coloides aniónicos nefastos que impactan de modo negativo en las prestaciones del agente de retención catiónico, en dosis (en activo) comprendidas entre 0,01 y 10 kg/t y con preferencia entre 0,03 y 3 kg/t. Cabe mencionar ante todo a título ilustrativo los coagulantes elegidos entre el grupo formado por los coagulantes inorgánicos, por ejemplo el poli(cloruro de aluminio) (PAC), el sulfato de aluminio, el poli(clorosulfato de aluminio), etc., y los coagulantes orgánicos elegidos entre - los polímeros basados en el cloruro de dialildimetil-amonio (DADMAC), - las poliaminas cuaternarias obtenidas por condensación de una amina primaria o secundaria con la epiclorhidrina o las resinas de tipo dicianodiamida. Estos coagulantes pueden emplearse solos o en combinación y se añaden con preferencia a la pasta espesa (thick stock).

Se debe tener en cuenta que la adición de los agentes de retención secundarios y terciarios puede efectuarse en cualquier orden de introducción, en forma de mezclas o no.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención, pero en modo alguno limitan su alcance.

EJEMPLOS

El sistema de retención de la invención aporta buenas prestaciones, en especial en cuanto a la retención total, la retención de cargas, el escurrido y la clarificación de las aguas blancas y todo ello se consigue sin destruir la formación.

ES 2 549 432 T3

Proceso del ensayo de evaluación de la retención total y de la retención de cargas

Los diferentes resultados se obtienen gracias al uso de un recipiente de tipo "Britt jar", con una velocidad de agitación de 1000 revoluciones por minuto.

5

La secuencia de adición de los diferentes agentes de retención es la siguiente:

T = 0s: inicio de agitación de 500 ml de pasta al 0,5 %

T = 10s: adición del agente principal de retención

10 T = 20s: adición eventual del agente terciario de retención

T = 25s: adición del agente secundario de retención

T = 30s: recuperación de 100 ml de aguas blancas.

15 La retención de primer paso en porcentaje (% de FPR: first pass retention), que corresponde a la retención total se calcula según la fórmula siguiente:

$$\% \text{ de FPR} = (C_{HB} - C_{WW}) / C_{HB} \times 100$$

20 La retención de cenizas de primer paso en porcentaje (% de FPAR: first pass ash retention) se calcula según la fórmula siguiente:

$$\% \text{ de FPAR} = (A_{HB} - A_{WW}) / A_{HB} \times 100$$

En dichas fórmulas:

25

- C_{HB} es la consistencia de la caja de alimentación (entrada de pasta)

- C_{WW} es la consistencia de las aguas blancas

- A_{HB} es la consistencia de las cenizas de la caja de alimentación

- A_{WW} es la consistencia de las cenizas de las aguas blancas

30

Proceso de ensayo de evaluación del escurrido y de la clarificación de las aguas blancas

Los diferentes resultados se obtienen gracias al uso de una probeta (formette) estática para realizar la agitación de la pasta, con una velocidad de agitación de 1000 revoluciones por minuto.

35

La secuencia de las adiciones de los diferentes agentes de retención es la siguiente:

T = 0s: inicio de agitación de 1000 ml de pasta al 0,3 %

T = 10s: adición del agente principal de retención

40 T = 20s: adición eventual del agente terciario de retención

T = 25s: adición del agente secundario de retención

T = 30s: paro de la agitación y recuperación del litro de pasta.

45 Se emplea un aparato de tipo "Canadian Standard Freeness" CSF (escurrido o desgote según norma canadiense) según la norma TAPPI T 227OM-94 con el fin de medir el escurrido de la pasta tratada por el sistema de retención y de escurrido.

Para evaluar la clarificación de las aguas se recuperan a continuación las aguas blancas correspondientes y se realiza la medición de la turbidez (NTU) mediante un aparato de tipo Hach 2100N.

50

Los valores más elevados obtenidos para el % de FPR, el % de la FPAR y el CSF corresponden a las mejores prestaciones. Al contrario, las turbideces (NTU) más débiles corresponden a una mejor clarificación de las aguas.

Proceso de ensayo de evaluación de la formación

55

Se emplea una probeta (formette) estática con el fin de fabricar hojas con una pasta tratada, o no, previamente con los diferentes sistemas de retención elegidos y después esta hoja se prensa y se seca.

Después del secado se evalúan visualmente la homogeneidad de la hoja para determinar su índice de formación comparativo dentro de una serie de ensayos.

60

La escala de puntuación de la formación se define del modo siguiente:

1: excelente, homogénea

65 2: buena, fusionada

3: media, nublada

- 4: mala, aborregada
- 5: desastrosa, heterogénea.

Descripción de los productos

5

producto	descripción	IV (dl/g)
CS	almidón catiónico de patata comercializado por Roquettes con el nombre Hi Cat 5213 A	NA
X1	poli(dadmac) en forma líquida	0,8
X2	poli(amina) en forma líquida de peso molecular	0,6
X3	poli(etilenimina) comercializada por BASF con el nombre Polymin SK	0,65
X4	poli(etilenimina) comercializada por BASF con el nombre Polymin HM	0,55
P0	poliacrilamida catiónica al 10 % molar de peso molecular alto, en forma de polvo	12,9
P1	producto de degradación de Hofmann (30 cps, al 10 %)	0,38
P2	producto de degradación de Hofmann (300 cps, al 10 %)	1,26
S0	poliacrilamida aniónica al 30 % molar en forma de líquido (2500 cps al 15 %)	1,6
S1	poliacrilamida aniónica al 30 % molar en forma de emulsión	23,5
S2	poliacrilamida aniónica al 30 % molar en forma de polvo	19,8
NP	sílice coloidal comercializada por EKA con el nombre de NP780	NA
BI	bentonita comercializada por Amcol con el nombre de Accoform BI	NA

A. Estudio de diferentes sistemas de retención

10 A-1. Sistemas de retención en los que no intervienen polímeros aniónicos de peso molecular elevado como agente secundario

Se llevan a cabo los ensayos siguientes con una pasta formada por la mezcla siguiente:

- 15 - un 70 % de fibras de pasta kraft de árboles caducifolios blanqueados
- un 10 % de fibras de pasta kraft de árboles resinosos blanqueados
- un 20 % de fibras de pasta mecánica basada en pino
- un 30 % de carbonato cálcico natural

ensayo	sistema de retención	% de FPR	% de FPAR	CSF (ml)	NTU
1	blanco	65,8	1,3	380	2400
2	P0 (250 g/t)	75,9	35,7	460	97
3	P1 (250 g/t)	68,7	12,2	392	93
4	P2 (250 g/t)	70,1	18,7	438	90
5	CS (250 g/t)* P0 (250 g/t) NP (600 g/t)	77,9	44,5	516	60
6	CS (250 g/t)* P1 (250 g/t) NP (600 g/t)	69,7	19,8	456	60
7	CS (250 g/t)* P2 (250 g/t) NP (600 g/t)	71,1	22,0	471	61
8	P0 (250 g/t) BI (1,5 kg/t)	78,3	44,9	496	86
9	P1 (250 g/t) BI (1,5 kg/t)	70,5	20,7	435	64
10	P2 (250 g/t) BI (1,5 kg/t)	72,1	23,0	452	62

20 (*: cuando se emplea el almidón catiónico, este se añade a la pasta antes de la secuencia del ensayo propiamente dicha)

25 En los ensayos precedentes se constata que el uso de un producto de degradación de Hofmann como agente primario de retención, en ausencia de agente secundario aniónico de retención, de peso molecular elevado, no aporta beneficios en términos de prestaciones de retención y de escurrido con respecto al uso de un agente clásico de retención de peso molecular elevado.

A-2. Sistemas de retención en los que como agente secundario interviene un polímero aniónico de peso molecular elevado

30 Los ensayos siguientes se efectúan con una pasta compuesta por una mezcla de:

ES 2 549 432 T3

- un 70 % de fibras de pasta kraft de árboles caducifolios blanqueados
- un 10 % de fibras de pasta kraft de árboles resinosos blanqueados
- un 20 % de fibras de pasta mecánica basada en pino
- un 30 % de carbonato cálcico natural

5

ensayo	sistema de retención	% de FPR	% de FPAR	CSF (ml)	NTU
1	blanco	65,8	1,3	380	2400
11	P0 (250 g/t) S1 (150 g/t)	78,8	45,9	463	63
12	P1 (250 g/t) S1 (150 g/t)	81,0	51,0	551	21
13	P2 (250 g/t) S1 (150 g/t)	84,2	53,9	560	16
14	P0 (250 g/t) S2 (150 g/t)	78,8	43,0	455	66
15	P1 (250 g/t) S2 (150 g/t)	81,8	43,3	535	24
16	P2 (250 g/t) S2 (150 g/t)	82,4	44,8	541	22
17	CS (500 g/t)* P0 (250 g/t) NP (600 g/t) S1 (150 g/t)	80,5	55,5	512	42
18	CS (500 g/t)* P1 (250 g/t) NP (600 g/t) S1 (150 g/t)	82,5	58,3	589	17
19	CS (500 g/t)* P2 (250 g/t) NP (600 g/t) S1 (150 g/t)	87,7	62,3	607	12
20	P0 (250 g/t) Bl (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	81,7	56,6	493	45
21	P1 (250 g/t) Bl (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	83,5	59,2	571	20
22	P2 (250 g/t) Bl (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	88,9	63,4	590	13

(*: cuando se emplea el almidón catiónico, este se añade a la pasta antes de la secuencia del ensayo propiamente dicha)

10 En estos casos de figura se constata muy claramente, tanto en el nivel de las prestaciones de retención, de retención de cargas como de escurrido, que el empleo de un producto de degradación de Hofmann en una base poliácridamida es beneficioso con respecto al empleo de un agente de retención primario clásico, por ejemplo una poliácridamida catiónica de peso molecular elevado.

15 En efecto, las ganancias observadas se sitúan entre 2 y 7 puntos en lo que se refiere a la retención total y entre 0,5 y 8 puntos en lo tocante a la retención de cargas. Este aumento de retención permitirá al papelerero obtener papeles con una concentración más elevada de cargas y ello se consigue en un circuito corto menos cargado, que garantiza un menor ensuciamiento de la máquina y, por consiguiente, una frecuencia más reducida de roturas y de paros de las máquinas.

20 De igual manera, las ganancias observadas en el escurrido son del orden de 80 a 100 ml, lo cual es una consecuencia lógica, esta ganancia era totalmente inesperada para los expertos, para el uso de un producto de peso molecular muy bajo con respecto a los agentes de retención convencionales (P0).

25 Esto permitirá al papelerero acelerar su máquina y, por tanto, aumentar su productividad. Además, el escurrido más rápido garantizará una sequedad de hoja más elevada y, por consiguiente, una reducción del gasto energético durante el paso del secado.

Confirmamos finalmente la tendencia de obtener aguas blancas mejor clarificadas gracias a los resultados de la turbidez (NTU) conseguidos en las aguas después de pasar las telas correspondientes. En la máquina, esto se

traduce en una reducción de los depósitos y en menos desarrollos bacterianos (mucílago, slime) susceptibles de provocar roturas en las máquinas.

5 Cabe mencionar además que las prestaciones asociadas con el sistema de retención de la invención son superiores para dosis equivalentes (con todas las ventajas citadas previamente), por lo que el papelerero podrá utilizar estos productos con un interés real en términos de facilidad y de costes de empleo, porque el agente principal de retención se presenta en forma líquida y por ello no requiere de ninguna unidad de preparación específica, que es necesaria para los agentes de retención convencionales (clásicos) de tipo poliacrilamida catiónica de peso molecular elevado en forma de polvo o de emulsión.

10

B. Efecto de la dosificación del agente principal de retención

Los ensayos siguientes se efectúan con una pasta industrial de fibras recicladas.

ensayo	sistema de retención	CSF (ml)	NTU	índice de formación
23	blanco	316	252	0
24	P0 (250 g/t) S1 (150 g/t)	434	22,5	3
25	P1 (250 g/t) S1 (150 g/t)	475	20,9	1
26	P2 (250 g/t) S1 (150 g/t)	500	19,2	2
27	P0 (500 g/t) S1 (150 g/t)	477	16,4	5
28	P1 (500 g/t) S1 (150 g/t)	507	16,3	2
29	P2 (500 g/t) S1 (150 g/t)	529	11,9	3

15

Los resultados de prestaciones de escurrido y de clarificación de las aguas después de pasar las telas, recogidos en esta tabla, ponen muy claramente de manifiesto el interés por el uso del producto de degradación d'Hofmann como agente principal de retención en combinación con un polímero aniónico, anfótero o asociativo de peso molecular elevado en lugar de un agente de retención clásico de tipo poliacrilamida catiónica de peso molecular elevado.

20

En efecto, el aumento de la dosis de agente principal de retención tiene como efecto la mejora de las prestaciones de escurrido y de clarificación de las aguas blancas. Cabe notar de igual manera que los productos de la invención tienen propiedades superiores a las de un polymère de retención empleado convencionalmente.

25

Además es importante mencionar que una aplicación de un agente de retención primario clásico (convencional) en semejantes dosis (500 g/t) provoca una floculación excesiva y, con ella, la destrucción de la formación de la hoja, de modo que esta opción resulta inviable en la práctica y afecta a las características físicas del papel.

30

Por el contrario, los agentes primarios de retención de la invención, dado que son de peso molecular bajo, permiten su utilización en dichas dosis sin destrucción de la formación de la hoja, permitiendo por tanto obtener niveles de retención y de escurrido jamás alcanzados previamente por los agentes primarios de retención empleados convencionalmente.

35

C. Comparación de diferentes agentes primarios de retención

Los ensayos siguientes se efectúan con una pasta compuesta por una mezcla de:

- un 70 % de fibras de pasta kraft de árboles caducifolios blanqueados
- un 10 % de fibras de pasta kraft de árboles resinosos blanqueados
- 40 - un 20 % de fibras de pasta mecánica basada en pino
- un 20 % de carbonato cálcico natural

ensayo	sistema de retención	% de FPR	% de FPAR
30	blanco	67,9	1,3
31	X1 (250 g/t) BI (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	80,5	51,1
32	X2 (250 g/t) BI (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	81,2	53,1

ES 2 549 432 T3

33	X3 (250 g/t) BI (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	85,3	54,8
34	X4 (250 g/t) BI (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	86,3	67,5
35	P0 (250 g/t) BI (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	84,7	63,5
36	P2 (250 g/t) BI (1,5 kg/t) S1 (150 g/t)	87,7	72,4

Vistos los ensayos precedentes se observa que, en combinación con un polímero aniónico de peso molecular elevado, el uso de un producto de la invención como agente primario de retención es muy claramente beneficioso en términos de prestaciones (mejores propiedades) de retención y de retención de cargas con respecto a cualquier otro agente primario de retención.

D. Efecto de las dosificación y comparación de diferentes agentes secundarios de retención

Los ensayos siguientes se efectúan con una pasta compuesta por una mezcla de:

- un 70 % de fibras de pasta kraft de árboles caducifolios blanqueados
- un 10 % de fibras de pasta kraft de árboles resinosos blanqueados
- un 20 % de fibras de pasta mecánica basada en pino
- un 30 % de carbonato cálcico natural

ensayo	sistema de retención	% de FPR	% de FPAR	CSF (ml)
1	blanco	65,8	1,3	380
37	P2 (250 g/t) S0 (150 g/t)	67,9	7,5	420
38	P2 (250 g/t) S1 (150 g/t)	84,2	53,9	560
39	P2 (250 g/t) S2 (150 g/t)	82,4	44,8	541
40	P2 (250 g/t) S0 (1,5 kg/t)	75,7	17,3	412
41	P2 (1,5 kg/t) S0 (1,5 kg/t)	82,5	44,7	421

Los resultados obtenidos en esta serie de ensayo ponen de manifiesto que el uso de un polímero aniónico de peso molecular bajo como agente secundario de retención cuando se combina con un agente de degradación de Hofmann como agente principal de retención no aporta las prestaciones (propiedades) de retención total y de retención de cargas tan buenas como un polímero aniónico de peso molecular elevado, incluso cuando se aplican dosis elevadas. Por lo demás, el empleo de polímeros aniónicos de peso molecular bajo, como los propuestos en los documentos WO 2008/107620 y WO 2009/013423, afecta negativamente el escurrido. Por ello es indispensable emplear un agente secundario de retención de peso molecular elevado.

Además, el empleo concomitante de dosis elevadas del producto de degradación de Hofmann y de polímero aniónico de peso molecular bajo, suponiendo que mejore efectivamente las retenciones total y de cargas, no tiene efecto alguno sobre el escurrido. Los efectos positivos en la retención total y la retención de cargas son equivalentes a los de la invención pero en dosis de 6 a 10 veces mayores y, por consiguiente, con unos costes mucho más elevados (ensayo 41 comparado con el ensayo 39).

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de una hoja de papel y/o de cartón según el que, antes de la formación de dicha hoja y/o de cartón, se añaden a la suspensión de fibras, por uno o varios puntos de inyección, por lo menos dos agentes de retención, a saber:
- 5
- un agente principal de retención que corresponde a un (co)polímero de una densidad de carga catiónica superior a 2 meq./g, obtenido por una reacción de degradación de Hofmann, en solución acuosa, en presencia de un hidróxido alcalinotérreo y/o alcalino y de un hipohalogenuro alcalinotérreo y/o alcalino, con un (co)polímero base compuesto por lo menos por un monómero no iónico elegido entre el grupo formado por la acrilamida (y/o la metacrilamida), la N,N-dimetilacrilamida,
 - 10 - un agente secundario de retención que corresponde a un polímero soluble en agua o hinchable en agua, de una densidad de carga aniónica superior a 0,1 meq./g,
- caracterizado porque:
- 15
- el agente principal de retención se introduce en la suspensión de fibras en una cantidad comprendida entre 100 y 800 g/t de pasta seca,
 - el agente secundario de retención se introduce en la suspensión de fibras en una cantidad comprendida entre 50 y 800 g/t de pasta seca y presenta una viscosidad intrínseca IV superior a 3 dl/g.
- 20
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente principal de retención se introduce en la suspensión de fibras en una cantidad comprendida entre 200 y 500 g/t de pasta seca.
3. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente secundario de retención se introduce en la suspensión de fibras en una cantidad comprendida entre 80 y 500 g/t, con preferencia entre 100 y 350 g/t de pasta seca.
- 25
4. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el peso molecular del agente principal de retención es inferior a 1 millón de g/mol, con ventaja inferior a 500 000 g/mol.
- 30
5. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente principal de retención tiene una densidad de carga catiónica superior a 4 meq./g.
6. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la introducción del agente principal de retención se efectúa en la pasta diluida de una concentración como máximo del 2%.
- 35
7. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente secundario de retención está constituido:
- 40
- a. por lo menos por un monómero aniónico que contiene un grupo funcional ácido carboxílico o que contiene grupos funcionales ácido fosfónico,
- eventualmente asociado con:
- 45
- b. uno o varios monómeros no iónicos, elegidos entre el grupo formado por la acrilamida, la metacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N-vinilpirrolidona, la N-vinilacetamida, la N-vinilformamida, el acetato de vinilo, los ésteres acrilato, el alcohol alílico,
 - c. uno o varios monómeros catiónicos, elegidos entre el grupo formado por el acrilato de dimetilaminoetilo (ADAME) cuaternizado o salinizado y/o el metacrilato de dimetilaminoetilo (MADAME) cuaternizado o salinizado, el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), el cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y/o el cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio (MAPTAC);
 - 50 d. uno o varios monómeros de carácter hidrófobo, elegidos entre el grupo formado por los derivados de la N-terbutilacrilamida, la octilacrilamida, la N,N-dihexilacrilamida; los acrilatos y los metacrilatos de alquilo.
8. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque a la suspensión de fibras se le añade un agente terciario de retención elegido entre el grupo formado por las bentonitas procedentes de hectoritas, de esmectitas, de montmorillonitas, de nontronitas, de saponitas, de sauconitas, de hormitas, de atapulgitas y de sepiolitas, los derivados de tipo silicatos de aluminio o borosilicatos, las zeolitas, las caolinitas y las sílices coloidales modificadas o no.
- 55
9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque el agente terciario de retención se introduce en una cantidad comprendida entre 300 y 3000 g/t en peso de materia activa por tonelada de pasta seca, con preferencia entre 800 y 2000 g/t.
- 60
10. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque a la suspensión de fibras se le añade un agente terciario de retención elegido entre los polímeros orgánicos solubles en agua o hinchables en agua, que tienen una densidad
- 65

de carga aniónica superior a 0,1 meq./g y con ventaja una viscosidad intrínseca IV superior a 3 dl/g, este polímero es diferente del agente secundario de retención.

5 11. Proceso según la reivindicación 10, caracterizado porque el agente terciario de retención se introduce en una cantidad comprendida entre 50 g/t y 800 g/t en peso de polímero activo por tonelada de pasta seca, con ventaja entre 80 g/t y 500 g/t y con preferencia entre 100 y 350 g/t.

12. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque entre la introducción del agente de retención principal y la introducción del secundario se intercala, si procede, un paso de cizallamiento.