



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 799 932

61 Int. Cl.:

**D21H 21/10** (2006.01) **D21H 23/14** (2006.01) **D21H 17/37** (2006.01) **D21H 17/68** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.09.2007 E 16157810 (9)
   Fecha y número de publicación de la concesión europea: 29.04.2020 EP 3061866
  - (54) Título: Composición y método para el procesamiento del papel
  - (30) Prioridad:

14.09.2006 US 531911

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 22.12.2020

(73) Titular/es:

KEMIRA OYJ (100.0%) Energiakatu 4 00180 Helsinki, FI

(72) Inventor/es:

POLVERARI, MARCO SAVIO; LEWIS, CHRISTOPHER, MICHAEL y FABIAN, MATTHEW GERARD

(74) Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P** 

#### Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

## **DESCRIPCIÓN**

Composición y método para el procesamiento del papel

#### **Antecedentes**

5

20

25

30

50

55

Esta invención se refiere al proceso de fabricación del papel y cartón a partir de un material celulósico que emplea un nuevo sistema de floculación en el que se emplea una nueva tecnología de micropolímeros.

Durante la fabricación del papel y cartón, se drena un material celulósico delgado sobre una criba móvil (a menudo denominada alambre de máquina) para formar una lámina, que luego se seca. Es bien sabido aplicar polímeros solubles en agua a la suspensión celulósica con el fin de efectuar la floculación de los sólidos celulósicos y aumentar el drenaje en la criba móvil.

Con el fin de aumentar la producción de papel, muchas máquinas modernas de fabricación de papel funcionan a altas velocidades. Como consecuencia del aumento de las velocidades de la máquina, se ha puesto mucho énfasis en los sistemas de drenaje y retención que proporcionan un mayor drenaje y retención de los componentes de la fabricación del papel. Se sabe que aumentar el peso molecular de un aditivo de retención polimérico (que se añade generalmente inmediatamente antes del drenaje) tenderá a aumentar la tasa de drenaje, aunque también perjudicará la formación.
 Puede ser difícil obtener el equilibrio óptimo de retención, drenaje, secado y formación añadiendo un único aditivo de retención polimérico y, por lo tanto, es una práctica común añadir dos materiales por separado en secuencia o de modo conjunto.

Los intentos más recientes para mejorar el drenaje y la retención durante la fabricación del papel han usado variaciones sobre este tema usando diferentes polímeros y componentes silíceos. Estos sistemas pueden constar de múltiples componentes.

La Patente de EE.UU. Nº. 4.968.435 describe un método de hacer flocular una dispersión acuosa de sólidos en suspensión que comprende añadir a y mezclar con la dispersión, de 0,1 a 50.000 partes por millón de dispersión, sólidos de una solución acuosa de un floculante polimérico catiónico, entrecruzado, insoluble en agua que tiene un diámetro de tamaño de partícula no hinchado promedio de menos de 0,5 micrómetros, una viscosidad de solución de 0,0012 hasta 0,0018 Pa·s (1,2 hasta 1,8 centipoise) y un contenido de agente de entrecruzamiento por encima de 4 partes molares por millón, en función de las unidades monoméricas presentes en el polímero, para hacer flocular los sólidos suspendidos y separar los sólidos suspendidos de la dispersión.

La Patente de EE.UU. Nº. 5,152,903 es una continuación de esta patente, y describe un método de hacer flocular una dispersión de sólidos suspendidos que comprende aádir a, y mezclar con la dispersión, de 0,1 hasta 50.000 partes por millón de sólidos dispersos de una solución acuosa de un floculante soluble en agua, entrecruzado, catiónico, polimérico que tiene un número de diámetro de tamaño de partícula no hinchado promedio de menos de 0,5 micrómetros, una viscosidad de solución de 0,0012 hasta 0,0018 Pa·s (1,2 hasta 1,8 centipoise) y un contenido de agente de entrecruzamiento por encima de 4 partes molares por millón basado en las unidades monoméricas en el polímero.

- La Patente de EE.UU. Nº. 5.167.766 describe además un método de fabricación de papel que comprende añadir a un suministro acuoso de papel de 0,05 a 20 libras por tonelada, en función del peso seco de los sólidos del suministro de papel, de una microperla polimérica entrecruzada, orgánica, iónica, microperla que tiene un diámetro de partícula no hinchado de menos de 750 nanometros y una ionicidad de al menos el 1%, pero al menos el 5%, si es aniónico y se usa solo.
- 40 La Patente de EE.UU. Nº. 5.171.808 es un ejemplo adicional que describe una composición que comprende micropolímeros poliméricos aniónicos o anfóteros entrecruzados derivados únicamente de la polimerización de una solución acuosa de al menos un monómero, los micropolímeros que tienen un diámetro de tamaño de partícula no hinchado promedio de menos de 0,75 micrómetros, una viscosidad de solución de al menos 0,0011 Pa·s (1,1 centipoises), un contenido de agente de entrecruzamiento de 4 partes molares por 4.000 partes por millón, en función de las unidades monoméricas presentes en el polímero y una ionicidad de al menos 5 por ciento en moles.

La Patente de EE.UU. Nº. 5.274.055 describe un proceso de fabricación del papel en donde se obtienen un drenaje y retención mejorados cuando se añaden microperlas orgánicas iónicas de menos de 1.000 nanómetros de diámetro si están entrecruzadas, ya sea solas o en combinación con un polímero y/o polisacárido orgánico de alto peso molecular. La adición adicional de alumbre mejora las propiedades de formación y retención del drenaje en el material de fabricación del papel con o sin la presencia de otros aditivos usados en los procesos de fabricación del papel.

La Patente de EE.UU. Nº. 5.340.865 describe un floculante que comprende una emulsión de agua en aceite que comprende una fase oleosa y una fase acuosa en donde la fase oleosa consiste en aceite combustible, queroseno, alcoholes minerales inodoros o mezclas de estos, y uno o más tensioactivos en un HLB global que varía de 8 a 11, en donde la fase acuosa está en forma de micelas y contiene un polímero catiónico entrecruzado producido a partir de 40 a 99 partes en peso de acrilamida y 1 a 60 partes en peso de monómero catiónico seleccionado de N,N-

dialquilaminoalquilacrilatos y metacrilatos y sus sales cuaternarias o ácidas, N,N-dialquilaminoalquilacrilamidas y metacrilamidas y sus sales cuaternarias o ácidas, y sales de dialildimetilamonio. Las micelas tienen un diámetro de menos de 0,1 micrómetros y el polímero tiene una viscosidad de solución de 0,0012 hasta 0,0018 Pa·s (1,2 hasta 1,8 centipoise) y un contenido de N,N-metilenbisacrilamida de 10 partes molares a 1.000 partes molares por millón, en función de las unidades monoméricas presentes en el polímero.

5

45

La Patente de EE.UU. Nº. 5.393.381 describe un proceso de fabricación del papel o cartón añadiendo una poliacrilamida catiónica ramificada soluble en agua y una bentonita a la suspensión fibrosa de pulpa. La poliacrilamida catiónica ramificada se prepara polimerizando una mezcla de acrilamida, monómero catiónico, agente ramificante y agente de transferencia de cadena mediante la polimerización en solución.

- La Patente de EE.UU. №. 5.431.783 describe un método para proporcionar un rendimiento de separación líquidosólido mejorado en sistemas líquidos de dispersión de partículas. El método comprende añadir a un sistema líquido
  que contiene una pluralidad de partículas finamente divididas de 0,05 a 10 libras por tonelada en función del peso
  seco de las partículas, de una microperla polimérica iónica orgánica entrecruzada con un diámetro de menos de 500
  nanometros, y de 0,05 a 20 libras por tonelada, sobre la misma base, de un material polimérico seleccionado del grupo
  que consiste en polietileniminas, polietileniminas modificadas y mezclas de estas. Además de las composiciones
  descritas anteriormente, los aditivos como polisacáridos iónicos orgánicos también se pueden combinar con el sistema
  líquido para facilitar la separación del material particulado del mismo.
- La Patente de EE.UU. Nº. 5.501.774 describe un proceso donde se hace papel relleno proporcionando una suspensión acuosa de alimentación que contiene relleno y fibra celulósica, haciendo coagular la fibra y el relleno en la suspensión mediante la adición de un agente coagulante catiónico, produciendo una solución acuosa de material delgado diluyendo un material grueso que consiste o se forma a partir de la suspensión de alimentación coagulada, añadiendo material aniónico en partículas al material delgado o al material grueso a partir del que se forma el material delgado, añadiendo posteriormente un aditivo de retención polimérica al material delgado y drenando el material delgado para formar una lámina y secando la lámina.
- La Patente de EE.UU. Nº. 5.882.525 describe un proceso en el que se aplica un polímero catiónico ramificado soluble en agua con un cociente de solubilidad superior al 30% a una dispersión de sólidos en suspensión, p. ej., un material para hacer papel, con el fin de liberar agua. El polímero catiónico ramificado soluble en agua se prepara a partir de ingredientes similares a la patente de EE.UU. Nº. 5.393.381 por polimerización de una mezcla de acrilamida, monómero catiónico, agente ramificante y agente de transferencia de cadena.
- La Patente de EE.UU. Nº. 4.913.775 describe un proceso en donde se fabrica papel o cartón formando una solución 30 celulósica acuosa, pasando la suspensión a través de una o más etapas de cizallamiento seleccionadas de limpieza, mezcla y bombeo, drenaje de la suspensión para formar una lámina y secado de la lámina. La suspensión que se drena incluye un material polimérico orgánico que es un floculante o un aditivo de retención, y un material inorgánico que comprende bentonita, que se añade en una cantidad de al menos un 0,03% a la suspensión después de una de 35 las etapas de cizallamiento. El aditivo de retención polimérico orgánico o floculante comprende un polímero catiónico sintético sustancialmente lineal que tiene un peso molecular de aproximadamente 500.000 y que tiene una densidad de carga de al menos 0,2 equivalentes de nitrógeno por kilogramo de polímero. El aditivo de retención polimérico orgánico o floculante se añade a la suspensión antes de la etapa de cizallamiento en una cantidad en una cantidad tal que se formen flóculos. El cizallamiento rompe los flóculos para formar micro-flóculos que resisten una degradación 40 adicional por el cizallamiento y que portan suficiente carga catiónica para interaccionar con la bentonita para proporcionar una mejor retención que la que se obtiene cuando se añade el polímero solo después del último punto de alto cizallamiento. Este proceso se comercializa por Ciba Speciality Chemicals bajo la marca registrada Hydrocol.
  - La Patente de EE.UU. №. 5.958.188 describe además un proceso donde se hace el papel mediante un proceso dual de polímero soluble en el que la suspensión celulósica, que normalmente contiene alumbre o coagulante catiónico, se hace flocular primero con un polímero sintético catiónico de alta viscosidad intrínseca (IV) o almidón catiónico y, después del cizallamiento, la suspensión se hace flocular de nuevo mediante la adición de un polímero aniónico ramificado soluble en agua que tiene una viscosidad intrínseca superior a 3 decilitros por gramo y un tan delta a 0,005 Hercios de al menos 0.5.
- La Patente de EE.UU. Nº. 6.310.157 describe un proceso dual de polímero soluble en el que una suspensión celulósica que normalmente contiene alumbre o coagulante catiónico se hace flocular primero con un polímero sintético catiónico de alta IV o almidón catiónico y, después del cizallamiento, la suspensión se hace flocular de nuevo mediante la adición de un polímero soluble en agua aniónico ramificado que tiene un IV de aproximadamente 3 dl/g y un tan delta a 0,005 Hz de al menos 0,5. El proceso proporciona una combinación mejorada de formación, retención y drenaje.
- La Patente de EE.UU. Nº. 6.391.156 describe un proceso de fabricación de papel o cartón que comprende formar una suspensión celulósica, hacer flocular la suspensión, drenar la suspensión en una criba para formar una lámina y luego secar la lámina, caracterizada porque la suspensión se hace flocular usando un sistema de floculación que comprende una arcilla y un polímero aniónico ramificado soluble en agua que se ha formado a partir de un monómero aniónico etilénicamente insaturado soluble en agua o una mezcla de monómero y un agente de ramificación y en donde el polímero tiene (a) una viscosidad intrínseca de aproximadamente 1,5 dl/g y/o viscosidad Brookfield salina de

aproximadamente 2,0 mPa.s y (b) valor de oscilación reológica de tan delta a 0,005 Hz de aproximadamente 0,7 y/o (c) número de viscosidad SLV desionizada que es al menos tres veces el número de viscosidad SLV de sal del polímero no ramificado correspondiente producido en ausencia de agente de ramificación.

La Patente de EE.UU. Nº. 6.454.902 describe un proceso de fabricación del papel que comprende formar una suspensión celulósica, hacer flocular la suspensión, drenar la suspensión en una criba para formar una lámina y luego secar la lámina, en donde la suspensión celulósica se hace flocular mediante la adición de un polisacárido o un polímero sintético de viscosidad intrínseca de al menos 4 decilitros por gramo y luego se vuelve a hacer flocular mediante una posterior adición de un sistema de re-floculación, en donde el sistema de re-floculación comprende un material silíceo y un polímero soluble en agua. En una realización, el material silíceo se añade antes o de manera simultánea con el polímero soluble en agua. En otra realización, el polímero soluble en agua es aniónico y se añade antes que el material silíceo.

La Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439 proporciona un proceso de fabricación del papel o cartón que comprende formar una suspensión celulósica, hacer flocular la suspensión, drenar la suspensión en una criba para formar una lámina y luego secar la lámina. El proceso se caracteriza porque se hace flocular la solución usando un sistema de floculación que comprende una material silíceo y micropartículas orgánicas que tienen un diámetro de partícula sin hinchar de menos de 750 nanometros.

La Patente de EE.UU. Nº. 6.616.806 describe un proceso de fabricación del papel que comprende formar una suspensión celulósica, hacer flocular la suspensión, drenar la suspensión en una criba para formar una lámina y luego secar la lámina, en donde la suspensión celulósica se hace flocular mediante la adición de un polímero soluble en agua que se selecciona de a) un polisacárido o b) un polímero sintético de viscosidad intrínseca de al menos 4 dl/g y luego se vuelve a hacer flocular mediante la adición posterior de un sistema de re-floculación, en donde el sistema de re-floculación comprende i) un material silíceo e ii) un polímero soluble en agua. En un aspecto el material silíceo se añade antes o simultáneamente con el polímero soluble en agua. En una alternativa, el polímero soluble en agua es aniónico y se añade antes del material silíceo.

La publicación JP №. 2003-246909 describe que las dispersiones de polímero se producen combinando un polímero anfótero que tiene una unidad estructural catiónica específica y una unidad estructural aniónica y soluble en la solución salina, y un polímero aniónico específico soluble en la solución salina y que se polimerizan en dispersión bajo agitación en la solución salina.

El documento de EE.UU. 6.605.674 describe polímeros solubles en agua estructuralmente modificados que se usan como floculantes. Al menos se añade un modificador estructural a la solución de polímero después de que se haya producido al menos un 30% de polimerización de los monómeros.

Sin embargo, aún existe la necesidad de mejorar aún más los procesos de fabricación del papel mejorando aún más el drenaje, la retención y la formación. Además, también existe la necesidad de proporcionar un sistema de floculación más eficaz para hacer papel altamente relleno. Sería deseable que estas mejoras incluyeran el uso de polímeros que requieren menos equipo de desmontaje, sistemas de alimentación menos complicados y respetuosos con el medio ambiente, p. ej., polímeros con productos químicos orgánicos volátiles (VOC) bajos o nulos.

#### Sumario

5

10

15

20

35

40

Los inconvenientes y desventajas descritos anteriormente se atenúan mediante un proceso de fabricación del papel o cartón, como se define en la reivindicación 1 adjunta. Se definen realizaciones adicionales de la invención en las reivindicaciones dependientes.

En otra realización, se proporciona un papel o cartón, fabricado mediante el proceso anterior.

Se describen y se ejemplifican ventajas adicionales de la invención en la siguientes Figuras y Descripción Detallada.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un diagrama esquemático de un proceso de fabricación de papel que ilustra donde se pueden agregar los componentes de los sistemas de floculación en el proceso de fabricación de papel y cartón.

La figura 2 es un gráfico de los datos de retención del Ejemplo 1 para un material que no contiene madera.

La figura 3 es un gráfico de los datos de retención del Ejemplo 2 para un material que no contiene madera.

La figura 4 es un gráfico de los datos de retención del Ejemplo 3 para un material que contiene madera para calidades de super calandrado.

La figura 5 es un gráfico de la respuesta de drenaje a través de un analizador de drenaje dinámico con recirculación para un material que contiene madera para calidades de super calandrado como en el Ejemplo 3.

La figura 6 es un gráfico de la respuesta de drenaje al vacío en una sola pasada para un material que contiene madera para calidades de super calandrado como en el Ejemplo 3.

La figura 7 es el gráfico de la respuesta de drenaje y la respuesta de retención en una sola pasada para el Ejemplo 4.

La figura 8 es el gráfico de la respuesta de drenaje y la respuesta de retención en una sola pasada para el Ejemplo 5.

5 La figura 9 es un diagrama esquemático que ilustra el proceso de fabricación del papel descrito en el Ejemplo 6, que muestra la adición simultánea de CatMP-SS a la combinación de C-Pam y bentonita.

La figura 10 es un cronograma que muestra las dosificaciones (g/tonelada) de los aditivos poliméricos (C-PAM y CatMP-SS) usados en el Ejemplo 6, en donde la cantidad de bentonita se mantiene constante.

La figura 11 muestra un registro de la velocidad del rodillo de una máguina de papel a lo largo del tiempo.

10 La figura 12 muestra la tasa de producción durante un periodo de tiempo para un proceso de fabricación de papel.

La figura 13 muestra la eficacia global de un proceso de fabricación del papel según se refleja mediante vapor/papel (tonelada) frente a la velocidad del rodillo.

Descripción detallada

25

30

35

40

45

50

55

Los inventores de esta memoria han descubierto de manera inesperada que en la fabricación de productos de papel o cartón, la floculación mejora significativamente mediante el uso de un micropolímero de agua-en-agua o un micropolímero de dispersión salina en combinación con un material silíceo. El micropolímero es orgánico y catiónico. El uso de este sistema de floculación proporciona mejoras en la retención, el drenaje y la formación en comparación con un sistema sin el material silíceo, o un sistema donde el micropolímero no está en forma de micropolímero agua-en-agua o de dispersión salina.

Como se conoce en la técnica, los micropolímeros se pueden proporcionar en al menos tres formas diferentes: emulsión, dispersión y agua-en-agua.

Los micropolímeros de emulsión se fabrican mediante un proceso de polimerización en donde la reacción se produce en presencia de una pequeña cantidad de agua y un disolvente orgánico, generalmente aceite, como una fase continua. Los monómeros reactivos, pero no los polímeros del producto son solubles en el disolvente orgánico. A medida que avanza la reacción y la longitud de la cadena de polímero del producto crece, este migra a las pequeñas gotas de agua y se concentra dentro de estas gotas de agua. La viscosidad del producto final es baja y el polímero resultante es típicamente de muy alto peso molecular. Cuando la emulsión se mezcla con agua adicional, el polímero se invierte (el agua se convierte en la fase continua) y la viscosidad de la solución se vuelve muy alta. Los polímeros de este tipo pueden ser aniónicos o catiónicos.

Los micropolímeros de dispersión se obtienen mediante un proceso de polimerización por precipitación en el que una solución salina actúa como la fase continua y como un coagulante. Por lo tanto, la polimerización se produce en una solución salina en la que son solubles los monómeros, pero no los polímeros del producto. Debido a que el polímero es insoluble en la solución salina, este precipita como partículas discretas que se mantienen suspendidas usando estabilizantes apropiados. La viscosidad final del producto es baja, lo que permite un manejo sencillo. El proceso produce partículas bien definidas que contienen polímeros de alto peso molecular. No hay tensioactivos o solventes orgánicos (particularmente aceites) presentes y los polímeros se solubilizan por simple mezcla con agua. Los polímeros de este tipo pueden ser aniónicos o catiónicos. La sal inorgánica (el coagulante) y el polímero de alto peso molecular interaccionan sinérgicamente. El sistema puede ser anfótero, lo que significa que cuando el polímero de alto peso molecular es aniónico, el coagulante mineral inorgánico es catiónico. Preferiblemente el polímero de alto peso molecular también es hidrofóbicamente asociativo. Las referencias que describen estos tipos de polímeros incluyen la Patente de EE.UU. Nº. 6.605.674, la Patente de EE.UU. Nº. 4.929.655, la Patente de EE.UU. Nº. 5.006.590, la Patente de EE.UU. Nº. 5.597.859 y la Patente de EE.UU. Nº. 5.597.858.

Los micropolímeros agua-en-agua se elaboran mediante un proceso de polimerización en el que la reacción se produce en una mezcla de agua-coagulante orgánico (típicamente 50:50), en la que tanto los monómeros como los micropolímeros del producto son solubles. Ejemplos de coagulantes orgánicos incluyen ciertas poliaminas como poliDADMAC o poliDIMAPA. La viscosidad del producto final es alta pero inferior a la de los polímeros en solución y el polímero resultante es típicamente de muy alto peso molecular. El sistema de solvente agua-coagulante orgánico sirve como un depresor de la viscosidad y de coagulante. No hay tensioactivos o disolventes orgánicos (aceites) presentes, y los polímeros 2-en-1 resultantes se solubilizan por simple mezcla con agua. El producto final se puede considerar como un polímero de alto peso molecular disuelto en el coagulante líquido orgánico. El polímero orgánico de bajo peso molecular es la fase continua y un coagulante. El coagulante orgánico y el polímero de alto peso molecular interaccionan de manera sinérgica. Los polímeros de este tipo son generalmente catiónicos e hidrofóbicamente asociativos. Preferiblemente, el polímero de alto peso molecular también es hidrofóbicamente asociativo. Los micropolímeros tal como se usan en esta memoria se pueden denominar "sin disolvente", ya que no está presente ningún disolvente orgánico de bajo peso molecular (es decir, sin aceite). Las referencias que describen

estos tipos de polímeros incluyen la Patente de EE.UU.  $N^{\circ}$ . 5.480.934 y la Publicación de Patente de EE.UU.  $N^{\circ}$ . 2004/0034145.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente descripción, se proporciona un proceso para la fabricación de papel o cartón, que comprende formar una suspensión celulósica, hacer flocular la suspensión celulósica, drenar la suspensión celulósica en una criba para formar una lámina y luego secar la lámina, en donde se hace flocular la suspensión celulósica añadiendo un sistema de floculación que comprende un micropolímero orgánico catiónico y un material silíceo, añadidos de manera secuencial. El micropolímero está en forma de micropolímero agua-en-agua o en dispersión salina. La solución de micropolímero tiene una viscosidad reducida mayor o igual a 0,2 decilitros por gramo, más específicamente mayor o igual a 4 decilitros por gramo.

5

30

35

40

45

50

55

60

10 En una realización ejemplar específica, el proceso por el que se hace el papel o cartón comprende formar una suspensión celulósica acuosa, pasar la suspensión celulósica acuosa a través de una o más etapas de cizallamiento seleccionadas de limpiar, mezclar, bombear y combinaciones de estas, drenar la suspensión celulósica para formar una lámina y secar la lámina. La suspensión celulósica drenada usada para formar la lámina comprende una suspensión celulósica que se hace flocular con un micropolímero orgánico en dispersión agua-en-agua o salina, y un 15 material silíceo inorgánico que se añade de manera secuencial en una cantidad de al menos un 0,01 por ciento en peso, en función del peso total de la suspensión celulósica seca, a la suspensión celulósica después de una de las etapas de cizallamiento. Además, la suspensión celulósica drenada usada para formar la lámina comprende un aditivo polimérico orgánico de retención o floculante que comprende un polímero sintético catiónico, no iónico o aniónico sustancialmente lineal que tiene un peso molecular mayor o igual a 500.000 unidades de masa atómica que se añade 20 a la suspensión celulósica antes de la etapa de cizallamiento en una cantidad tal que se forman los flóculos por la adición del polímero, y los flóculos se rompen por el cizallamiento para formar microflóculos que resisten la degradación adicional por el cizallamiento y que portan suficiente carga aniónica o catiónica para interaccionar con el material silíceo y el micropolímero orgánico para proporcionar una mejor retención que la retención que se puede obtener al añadir el micropolímero orgánico solo después del último punto de alto cizallamiento.

En algunas realizaciones, una *centriscreen* comprende una o más etapas de cizallamiento. El polímero se añade a la suspensión celulósica antes de la *centriscreen*, y se añade el sistema de floculación (micropolímero/material silíceo) después de la *centriscreen*.

En otra realización, una o más etapas de cizallamiento, como una centriscreen, pueden estar entre la aplicación del sistema de floculación de micropolímero y el material silíceo. El material silíceo se aplica antes de una o más etapas de cizallamiento y el micropolímero se aplica después del último punto de cizallamiento. La aplicación de un polímero sintético sustancialmente lineal de carga catiónica, aniónica o no iónica se aplica antes del material silíceo, pero generalmente se prefiere que se aplique después del último punto de cizallamiento antes del micropolímero orgánico o simultáneamente con el micropolímero orgánico.

Una o más etapas de cizallamiento, como una *centriscreen*, están entre la aplicación del sistema de floculación del micropolímero y del material silíceo. El micropolímero orgánico se aplica antes de una o más etapas de cizallamiento y el material silíceo se aplica después del último punto de cizallamiento. La aplicación de un polímero sintético substancialmente lineal de carga catiónica, aniónica o no iónica se aplica antes del material silíceo, preferiblemente antes de uno o más puntos de cizallamiento, que pueden incluir la aplicación simultánea con el micropolímero orgánico.

Como mínimo, el sistema de floculación descrito en esta memoria comprende una solución de micropolímero orgánico, catiónico agua-en-agua o en dispersión salina en combinación con un material silíceo. Como se describió anteriormente, dichos polímeros contienen un coagulante orgánico de bajo peso molecular o un coagulante salino inorgánico. Estas dispersiones de micropolímeros (tanto coagulante salino orgánico como coagulante salino inorgánico) también se pueden denominar como "sin disolvente", ya que no está presente disolvente orgánico de bajo peso molecular (es decir, sin aceite). Por lo tanto, ambos tipos de dispersiones de micropolímeros están sustancialmente libres de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y etoxilato de alquilfenol (APE). En una realización, las dispersiones están libres de VOCs y de APE. Los micropolímeros orgánicos pueden ser una mezcla de polímeros lineales y/o polímeros ramificados de cadena corta. Una solución acuosa del micropolímero orgánico tiene una viscosidad reducida mayor o igual a 0,2 decilitros por gramo (dl/g), específicamente mayor o igual a 4 dl/g. Los micropolímeros orgánicos exhiben una viscosidad de solución mayor o igual a 0,0005 Pa s (0,5 centipoises) (milipascales-segundo) y tienen una ionicidad mayor o igual a 5,0 por ciento. Son polímeros líquidos, acuosos, catiónicos o aniónicos con densidades de carga típicas de entre 5 y 75% por ciento en moles, un contenido de sólidos entre 2 y 70% y viscosidades en agua al 1% de entre 10 y 20.000 mPa s. En una característica ventajosa, los micropolímeros de las dispersiones orgánicas agua-en-agua están asociados de manera hidrofóbica. En otra realización, los micropolímeros de las dispersiones salinas están asociados de manera hidrofóbica. Sin estar limitados por la teoría, se cree que estas asociaciones o interacciones construyen un polímero muy altamente estructurado, creando una micro-red tridimensional en donde las partículas de polímero en cualquier tipo de dispersión se estima que sean de 10 a 150 nanometros (nm), específicamente de 10 a100 nm, más específicamente aproximadamente 50 nm de tamaño, según lo determinado por análisis Zimm. Debido a que la estructura se crea químicamente sin entrecruzamiento de los constituyentes de polímero, la carga del polímero es muy accesible, lo que aumenta la reactividad. Por lo tanto, en una realización, los micropolímeros no están químicamente entrecruzados. En otra realización, los micropolímeros son polímeros altamente estructurados lo que demuestra muy poca linealidad. En otra

realización más, los polímeros aniónicos, en particular las dispersiones orgánicas agua-en-agua, pueden tener un tan delta a 0,005 Hz por encima de 0,7 y un valor delta por encima de 0,5. En otra realización más, los polímeros aniónicos, en particular de las dispersiones inorgánicas salinas, pueden tener un tan delta de 0,005 Hz por encima de 0,7 y un valor delta por encima de 0,5. Se describe la síntesis de algunos polímeros adecuados en la Patente de EE.UU. Nº. 5.480.934, EP Nº. 0 664302 B1, EP Nº. 0 674678 B1 y EP Nº. 624617 B1.

5

10

35

40

45

50

55

En un procedimiento general, se puede preparar un micropolímero adecuado iniciando la polimerización de una mezcla acuosa de monómeros en una sal coagulante mineral inorgánica o una solución coagulante orgánica para formar un micropolímero orgánico. En particular, el micropolímero orgánico se prepara polimerizando una mezcla de monómero que contiene al menos 2 por ciento en moles de un monómero catiónico o aniónico en una solución acuosa de una sal iónica polivalente o un coagulante orgánico de bajo peso molecular. La polimerización se lleva a cabo en una solución acuosa que puede comprender de 1 a 30 por ciento en peso, en función del peso total de los monómeros, de un polímero dispersante, siendo el polímero dispersante un polímero aniónico o catiónico soluble en agua que es soluble en la solución acuosa del coagulante de sal iónica polivalente u orgánico.

- La sal coagulante iónica polivalente puede ser un fosfato, un nitrato, un sulfato, un haluro, p. ej., cloruro, o unas combinaciones de estos, en particular sulfato de aluminio y cloruro de polialuminio (PAC). El coagulante orgánico de bajo peso molecular tiene una viscosidad intrínseca inferior a 4 dl/g y uno o más grupos funcionales como grupos éter, hidroxilo, carboxilo, sulfona, éster de sulfato-, amino, amido, imino, amino terciario y/o amonio cuaternario. El coagulante orgánico puede ser una poliamina como polietilénimina, polivinilamina, poli(DADMAC) y poli(DIMAPA), entre otros.
- Los monómeros polimerizables son etilenicamente insaturados y se pueden seleccionar del grupo que consiste en acrilamida, metacrilamida, cloruro de dialildimetilamonio, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetilacrilato de metilo, sal cuaternaria de cloruro de dimetilaminoetil metacrilato de metilo, cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, ácido acrílico, acrilato de sodio, ácido metacrílico, metacrilato de sodio, metacrilato amónico, y similares, y una combinación que comprende al menos uno de los monómeros anteriores.
- En una realización específica, como se establece en el documento US 5.480.934, se prepara una dispersión polimérica agua-en-agua de alto peso molecular soluble en agua, de baja viscosidad mediante (i) hacer polimerizar una composición que comprende del 99 al 70% en peso de monómero soluble en agua (a1), del 1 al 30% en peso de un monómero hidrofóbico (a2) y, opcionalmente, del 0 al 20% en peso, preferiblemente del 0,1 al 15 % en peso de un monómero anfifílico (a3), en presencia de al menos un agente dispersante polimérico (D) preparando así una dispersión de polímero (A); y una segunda etapa (ii) de añadir al menos un agente polimérico de dispersión (D), en una solución acuosa, a la dispersión.
  - El monómero soluble en agua (a1) puede ser (met)acrilato de sodio, (met)acrilato de potasio, (met)acrilato de amonio, y similares, así como ácido acrílico, ácido metacrílico y/o amidas (met)acrílicas, como amida (met)acrílica, amida N-metil(met)acrílica, amida N,N-dimetil(met)acrílica, amida N,N-dimetil(met)acrílica, amida N-metil-N-etil(met)acrílica y amida N-hidroxietil(met)acrílica. Todavía otros ejemplos específicos de monómeros de tipo (a1) incluyen 2-(N,N-dimetilamino)etil (met)acrilato, 3-(N,N-dimetilamino)propil (met)acrilato, 4-(N,N-dimetilamino)butil (met)acrilato, 2-(N,N-dimetilamino)etil (met)acrilato, 2-hidroxi-3-(N,N-dimetilamino)propil (met)acrilato, cloruro de 2-hidroxil-3-(N,N,N-trimetilamonio)propil (met)acrilato, cloruro de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propil (met)acrilato y cloruro de 2-hidroxil-3-(N,N,N-trimetilamonio)propil (met)acrilato, amida 2-dimetilaminoetil(met)acrílica, amida 3-dimetilaminopropil(met)acrílica, y cloruro de amida 3-trimetilamoniopropil (met)acrílica. Los componentes monoméricos (a1) también incluyen monómeros etilénicamente insaturados que son capaces de producir polímeros solubles en agua como vinilpiridina, N-vinilpirrolidona, ácido estirenosulfónico, N-vinilimidazol, cloruro de dialildimetilamonio y similares. También son posibles combinaciones de diferentes monómeros solubles en agua, enumerados en (a1). Para producir las amidas (met)acrílicas, véase por ejemplo, Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, vol. 15, páginas 346 a 276, 3ª edición, Wiley Interscience, 1981. Para la preparación de las sales (met)acrílicas de amonio véase, por ejemplo, Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, vol. 15, páginas 346 a 376, Wiley Interscience, 1987.

Los monómeros hidrofóbicos ejemplares (a2) incluyen compuestos etilénicamente insaturados como estireno, alfametil estireno, p-metilestireno, p-viniltolueno, vinilciclopentano, vinilciclohexano, vinilciclooctano, isobuteno, 2-metilbuteno-1, hexeno-1, 2-metilhexeno-1, 2-propilhexeno-1, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, pentil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, octil (met)acrilato, ciclopentil (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, demetile (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, demetile (met)acrilato, demetile (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, demetile (met)acrilato, demetile (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, demetile (met)ac

El monómero anfifílico opcional (a3) es un compuesto etilénicamente insaturado co-polimerizable, p. ej., un acrilato o metacrilato que comprende un grupo hidrofílico, p. ej., un grupo hidroxilo, un grupo éter de polietileno, o un grupo amonio cuaternario, y un grupo hidrofóbico, p. ej., un grupo alquilo, arilo o arilalquilo C<sub>8-32</sub>. Con el fin de producir los monómeros anfifílicos (a3) véase, por ejemplo, Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, vol. 1, 3ª edición,

páginas 330 a 354 (1978) y vol. 15, páginas 346 a 376 (1981), Wiley Interscience. Son posibles combinaciones de diferentes monómeros anfifílicos (a3).

Los agentes dispersantes poliméricos ejemplares (D) son polielectrolitos con un peso molecular promedio (peso medio, M<sub>W</sub>) de menos de 5.10<sup>5</sup> Dalton, o éteres de polialquileno que son incompatibles con el polímero dispersado (A). El agente dispersante polimérico (D) es significativamente diferente en su composición química y en su peso molecular promedio M<sub>W</sub> del polímero soluble en agua que consiste en la mezcla monomérica (A). Los pesos moleculares promedio M<sub>W</sub> de los agentes dispersantes poliméricos oscilan entre 10<sup>3</sup> y 5.10<sup>5</sup> Dalton, preferiblemente entre 10<sup>4</sup> y 4.10<sup>5</sup> Dalton (para determinar el M<sub>W</sub>, véase H. F. Mark y cols., Enciclopedia de Ciencia y Tecnología de Polímeros, vol. 10, páginas 1 a 19, J. Wiley, 1987).

5

20

25

30

45

50

55

60

Los agentes dispersantes poliméricos (D) contienen al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos éter-, hidroxilo-, carboxilo-, sulfona-, éster sulfato-, amino-, amido-, imino-, amonio amino-terciario- y/o cuaternario. Los agentes dispersantes poliméricos ejemplares (D) incluyen derivados de celulosa, polietilén glicol, polipropilén glicol, co-polímeros de etilén glicol y propilén glicol, polivinil acetato, polivinil alcohol, almidón y derivados de almidón, dextrano, polivinil pirrolidona, polivinil piridina, polietilenimina, polivinil imidazol, polivinil succinimida, polivinil-2-metil succinimida, polivinil-1,3-oxazolidona-2, polivinil-2-metil imidazolina, así como co-polímeros que, además de las combinaciones de unidades monoméricas de los polímeros anteriormente mencionados, pueden contener las siguientes unidades monoméricas: ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido (met)acrílico, sales de ácido (met)acrílico o compuestos de amida (met)acrílica.

Los agentes dispersantes poliméricos específicos (D) incluyen éteres de polialquileno como polietilén glicol, polipropilén glicol, o polibutilén-1,4-éter. Para la producción de éteres de polialquileno véase, por ejemplo, Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, 3ª edición, vol. 18, páginas 616 a 670, 1982, Wiley Interscience. Los agentes dispersantes poliméricos (D) especialmente adecuados incluyen polielectrolitos como polímeros que contienen unidades monoméricas como sales de ácido (met)acrílico, unidades monoméricas aniónicas o derivados cuaternarios con cloruro de metilo como N,N-dimetilaminoetil(met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilato, amida de N,N-dimetilaminohidroxipropil(met)acrilato y amida de N,N-dimetilaminopropil(met)acrílico. Especialmente adecuado como agente dispersante polimérico es el poli(cloruro de dialildimetilamonio) (poli-DADMAC) con un peso molecular promedio Mw entre 5.10<sup>4</sup> y 4.10<sup>5</sup> Dalton. Para la producción de polielectrolitos véase, por ejemplo, Kirk-Othmer, Enciclopedia de Tecnología Química, 3ª edición, vol. 18, páginas 495 a 530, 1982, Wiley Interscience. Además, se pueden usar agentes emulsionantes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de menos de 10³ Dalton en cantidades de 0 a 5% en peso en función de la dispersión polimérica.

Estos y otros polímeros sin disolvente están incluidos en el alcance de la presente invención, independientemente del número, tipos o concentración de los monómeros. La presente invención también incluye micropolímeros orgánicos catiónicos y aniónicos que se han secado para formar un polvo.

El material silíceo es un material a base de sílice aniónico microparticulado o nanoparticulado. El material silíceo se selecciona del grupo que consiste en hectorita, esmectitas, montmorillonitas, nontronitas, saponita, sauconita, hormitas, atapulgitas, laponita, sepiolitas y similares. Se pueden usar combinaciones que comprenden al menos uno de los materiales silíceos anteriores. El material silíceo también puede ser cualquiera de los materiales seleccionados del grupo que consiste en partículas a base de sílice, microgeles de sílice, sílice coloidal, soles de sílice, geles de sílice, polisilicatos, aluminosilicatos, polialuminosilicatos, borosilicatos, poliborosilicatos, zeolitas, arcilla hinchable y similares, y una combinación de al menos uno de los materiales silíceos anteriores. Se pueden usar arcillas de tipo bentonita. La bentonita se puede proporcionar como una bentonita de metal alcalino, ya sea en forma de polvo o de suspensión. Las bentonitas se dan en la naturaleza como bentonitas alcalinas, como bentonita de sodio, o como la sal metálica de alcalino térreos, como la sal de calcio o de magnesio.

Estos componentes del sistema de floculación se introducen en la suspensión celulósica ya sea de modo secuencial o simultáneo. Preferiblemente, el material silíceo y los micropolímeros poliméricos se introducen de manera simultánea. Cuando se introducen de manera simultánea, los componentes se pueden mantener separados antes de la adición, o se pueden mezclar previamente. Cuando se introducen de manera secuencial, el micropolímero orgánico se introduce en la suspensión celulósica antes del material silíceo, cuando tanto el micropolímero orgánico como el material silíceo se aplican a la suspensión celulósica después de la etapa final de cizallamiento.

En otra realización, el sistema de floculación comprende tres componentes, en donde la suspensión celulósica se trata previamente mediante la inclusión de un floculante antes de introducir el micropolímero orgánico y el material silíceo. El floculante de tratamiento previo puede ser aniónico, no iónico o catiónico. Puede ser un polímero sintético o natural, específicamente un polímero orgánico soluble en agua, sustancialmente lineal o ramificado. Para polímeros sintéticos catiónicos solubles en agua, el polímero se puede producir a partir de un monómero o mezcla de monómeros catiónico etilénicamente insaturado soluble en agua en donde al menos uno de los monómeros en la mezcla es catiónico o potencialmente catiónico. Un monómero soluble en agua es un monómero que tiene una solubilidad de al menos 5 gramos por 100 centímetros cúbicos de agua. El monómero catiónico se selecciona de manera ventajosa entre cloruros de dialil dialquil amonio, sales de adición de ácido o sales de amonio cuaternario de dialquil aminoalquil (met)acrilato o de dialquil aminoalquil (met)acrilamidas. El monómero catiónico se puede polimerizar solo o copolimerizar con monómeros no iónicos, catiónicos o aniónicos solubles en agua. Es ventajoso que tales polímeros

tengan una viscosidad intrínseca de al menos 3 decilitros por gramo. Específicamente, hasta 18 decilitros por gramo. Más específicamente, desde 7 hasta 15 decilitros por gramo. El polímero catiónico soluble en agua también puede tener una estructura ligeramente ramificada mediante la incorporación de hasta 20 partes por millón en peso de un agente ramificante. Para polímeros aniónicos sintéticos solubles en agua, se pueden producir a partir de un monómero o mezcla de monómeros soluble en aqua de los cuales al menos un monómero es aniónico o potencialmente aniónico. El monómero aniónico se puede polimerizar solo o co-polimerizar con cualquier otro monómero adecuado, como cualquier monómero no iónico soluble en agua. El monómero aniónico es preferiblemente un ácido carboxílico o un ácido sulfónico etilénicamente insaturado. Los polímeros aniónicos típicos están hechos de ácido acrílico o de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico. Cuando el polímero soluble en agua es aniónico, es un co-polímero de ácido acrílico (o sales de este) con acrilamida. Si el polímero es no iónico, puede ser cualquier óxido de polialquileno o un polímero de adición de vinilo que se deriva de cualquier monómero o mezcla de monómeros no iónico soluble en aqua. El polímero no iónico soluble en agua típico es un homopolímero de acrilamida. Los polímeros orgánicos solubles en agua pueden ser un polímero natural, como un almidón catiónico o polímeros catiónicos sintéticos como poliaminas, poli(cloruro de dialildimetilamonio), poliamido aminas, y polietilénimina. El floculante de pretratamiento también puede ser un polímero entrecruzado o una mezcla de un polímero entrecruzado y un polímero soluble en agua. El floculante de pretratamiento también puede ser un material inorgánico como alumbre, sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio, cloruro de poli-aluminio silicatado, cloruro de aluminio trihidrato y clorhidrato de aluminio y similares.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Por lo tanto, en una realización específica del proceso de fabricación del papel o cartón, la suspensión celulósica se hace flocular primero introduciendo el floculante de pretratamiento, luego se somete opcionalmente a cizallamiento mecánico y después se vuelve a hacer flocular introduciendo el micropolímero orgánico y el material silíceo de manera simultánea. Alternativamente, la suspensión celulósica se vuelve a hacer flocular introduciendo el material silíceo y luego el micropolímero orgánico, o introduciendo el micropolímero orgánico y luego el material silíceo.

El pretratamiento comprende incorporar el floculante de pretratamiento en la suspensión celulósica en cualquier punto antes de la adición del micropolímero orgánico y el material silíceo. Puede ser ventajoso añadir el floculante de pretratamiento antes de una de las etapas de mezcla, cribado o limpieza y, en algunos casos, antes de que se diluya la suspensión celulósica original. Incluso puede ser ventajoso añadir el floculante de pretratamiento en el cofre de mezcla o en el cofre de combinación o incluso dentro de uno o más de los componentes de la suspensión celulósica, como suspensiones recubiertas o de relleno, como suspensiones de carbonato de calcio precipitado.

En otra realización más, el sistema de floculación comprende cuatro componentes floculantes, al micropolímero orgánico y el material silíceo, un floculante catiónico soluble en agua, y un floculante/coagulante adicional que es un polímero no iónico, aniónico o catiónico soluble en agua.

En esta realización, el floculante catiónico soluble en agua puede ser orgánico, por ejemplo, polímeros solubles en agua, sustancialmente lineales o ramificados, ya sean naturales (p. ej., almidón catiónico) o sintéticos (p. ej., poliaminas, poli(cloruro(s) de dialildimetilamonio), poliamido aminas y polietileniminas). El floculante catiónico soluble en agua puede alternativamente ser un material inorgánico como alumbre, sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio, cloruro de polialuminio silicatado, cloruro de aluminio trihidrato y clorhidrato de aluminio y similares.

El floculante catiónico soluble en agua es ventajosamente un polímero soluble en agua que puede ser, por ejemplo, un polímero de relativamente bajo peso molecular de relativamente alta cationicidad. Por ejemplo, el polímero puede ser un homopolímero de cualquier monómero catiónico etilénicamente insaturado polimerizado adecuado para proporcionar un polímero con una viscosidad intrínseca de hasta 3 decilitros por gramo. Son ejemplares los homopolímeros de cloruro de dialil dimetil amonio. Los polímeros de alta cationicidad de bajo peso molecular pueden ser polímeros de adición formados por condensación de aminas con otras especies di- o trifuncionales adecuadas. Por ejemplo, el polímero se puede formar haciendo reaccionar una o más aminas seleccionadas a partir de dimetil amina, trimetil amina, etilén diamina, epihalohidrina, epiclorohidrina y similares, y una combinación de al menos una de las aminas anteriores. Es ventajoso que el floculante/coagulante catiónico sea un polímero que se forma a partir de un monómero o mezcla de monómeros catiónico etilénicamente insaturado soluble en agua en donde al menos uno de los monómeros en la mezcla es catiónico o potencialmente catiónico. Un monómero soluble en agua es un monómero que tiene una solubilidad de al menos 5 gramos por 100 centímetros cúbicos de agua. El monómero catiónico se selecciona ventajosamente de cloruros de dialil dialquil amonio, sales de adición de ácido o sales de amonio cuaternario de dialquil aminoalquil (met)acrilato o dialquil amino alquil (met)acrilamidas. El monómero catiónico se puede polimerizar solo o co-polimerizar con monómeros no iónicos, catiónicos o aniónicos solubles en agua. Es ventajoso que tales polímeros tengan una viscosidad intrínseca de al menos 3 decilitros por gramo. Específicamente, hasta 18 decilitros por gramo. Más específicamente, de 7 hasta 15 decilitros por gramo. El polímero catiónico soluble en agua también puede tener una estructura ligeramente ramificada incorporando hasta 20 partes por millón en peso de un agente ramificante.

El floculante/coagulante adicional es un polímero no iónico, anfótero, aniónico o catiónico, natural o sintético, soluble en agua capaz de producir floculación/coagulación de las fibras y otros componentes de la suspensión celulósica. El polímero soluble en agua es un polímero ramificado o lineal que tiene una viscosidad intrínseca mayor o igual a 2 dl/g. Puede ser un polímero natural como almidón natural, almidón catiónico, almidón aniónico o almidón anfótero. Alternativamente, puede ser cualquier polímero sintético soluble en agua que exhibe preferiblemente carácter iónico. Para polímeros catiónicos, el polímero catiónico está compuesto de grupos amino libres que se vuelven catiónicos

una vez que se introducen en una suspensión celulósica con un pH suficientemente bajo para protonar grupos amino libres. Es ventajoso para los polímeros catiónicos que lleven una carga catiónica permanente, como por ejemplo, los grupos amonio cuaternarios. El polímero soluble en agua se puede formar a partir de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua del cual un monómero es al menos catiónico o potencialmente catiónico, o una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua que comprende al menos un tipo de monómeros de tipo aniónico o catiónico o potencialmente catiónico o potencialmente aniónico, que produce un polímero anfótero. Para polímeros aniónicos sintéticos solubles en agua, se puede producir a partir de un monómero o mezcla de monómeros solubles en agua del que al menos un monómero es aniónico o potencialmente aniónico. Para polímeros no iónicos solubles en agua, puede ser cualquier óxido de polialquileno o un polímero de adición de vinilo que se deriva de cualquier monómero o mezcla de monómeros no iónicos solubles en agua.

5

10

15

40

45

50

55

60

El componente floculante/coagulante adicional se añade preferiblemente antes de uno o cualquiera del material silíceo, micropolímero orgánico o floculante catiónico soluble en agua.

En uso, todos los componentes del sistema de floculación se pueden añadir antes de una etapa de cizallamiento. Es ventajoso para el último componente del sistema de floculación que se añada a la suspensión celulósica en un punto en el proceso donde no hay un cizallamiento sustancial antes del drenaje para formar la lámina. Por lo tanto, es ventajoso que al menos un componente del sistema de floculación se añada a la suspensión celulósica y la suspensión celulósica floculada se someta luego a cizallamiento mecánico en donde se degradan mecánicamente los flóculos y luego se añade al menos un componente del sistema de floculación para volver a hacer flocular la suspensión celulósica antes del drenaje.

- 20 En una realización ejemplar, el primer polímero floculante catiónico soluble en agua se añade a la suspensión celulósica y luego la suspensión celulósica se somete mecánicamente a cizallamiento. El coagulante/floculante de alto peso molecular adicional se puede añadir después y luego la suspensión celulósica se somete a cizallamiento a través de un segundo punto de cizallamiento. El material silíceo y el micropolímero orgánico se añaden al final a la suspensión celulósica.
- El micropolímero orgánico y el material silíceo se añaden de manera secuencial. Por lo tanto, la suspensión celulósica se puede volver a hacer flocular mediante la adición de los micropolímeros orgánicos seguido por el material silíceo, pero preferiblemente la suspensión celulósica se vuelve a hacer flocular añadiendo material silíceo y luego los micropolímeros orgánicos.
- El primer componente del sistema de floculación se puede añadir a la suspensión celulósica y luego la suspensión celulósica floculada se puede pasar a través de una o más etapas de cizallamiento. El segundo componente del sistema de floculación se puede añadir para volver a hacer flocular la suspensión celulósica y luego la suspensión celulósica re-floculada se puede someter a un cizallamiento mecánico adicional. La suspensión celulósica re-floculada sometida a cizallamiento también se puede volver a hacer flocular adicionalmente mediante la adición de un tercer componente del sistema de floculación. En el caso donde la adición de los componentes del sistema de floculación esté separada por etapas de cizallamiento, es ventajoso que el micropolímero orgánico y el material silíceo sean los últimos componentes que se añadan, en un punto del proceso donde ya no habrá ningún cizallamiento.

En otra realización, la suspensión celulósica no se somete a ningún cizallamiento sustancial después de la adición de cualquiera de los componentes del sistema de floculación a la suspensión celulósica. El material silíceo, el micropolímero orgánico y, opcionalmente, el material coagulante, pueden ser todos introducidos dentro de la suspensión celulósica después de la última etapa de cizallamiento antes del drenaje. En dichas realizaciones, el micropolímero orgánico puede ser el primer componente seguido por el material de coagulación (si está incluido) y luego el material silíceo. Sin embargo, también se pueden usar otros órdenes de adición con todos los componentes o solo con el material silíceo o el micropolímero orgánico a añadir. En una configuración, por ejemplo, se encuentran una o más etapas de cizallamiento entre la aplicación del sistema de floculación del micropolímero y el material silíceo. Por ejemplo, el material silíceo se aplica antes de una o más etapas de cizallamiento y el micropolímero orgánico se aplica después del último punto de cizallamiento. La aplicación de un polímero sintético sustancialmente lineal de carga catiónica, aniónica o no iónica puede ser después del último punto de cizallamiento, ya sea antes del micropolímero orgánico o simultáneamente con el micropolímero orgánico si el polímero sintético lineal y el micropolímero orgánico son de carga similar. En otra configuración, la aplicación del micropolímero orgánico es antes de una o más etapas de cizallamiento y el material silíceo se aplica después del último punto de cizallamiento. La aplicación de un polímero sintético sustancialmente lineal de carga catiónica, aniónica o no iónica puede ser antes del material silíceo, preferiblemente antes de uno o más puntos de cizallamiento o simultáneamente con el micropolímero orgánico si es de carga similar.

La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra generalmente un sistema de fabricación del papel 10 que comprende un cofre de mezcla 12, un cofre de máquina 14 y un silo 16. La bomba de hélice primaria 17 se puede usar entre el silo 16 y los limpiadores 18. El material se pasa luego a través de un desaireador 20. Se puede localizar una bomba de hélice secundaria 21 entre la desaireación 20 y la(s) criba(s) 22. El sistema comprende además la caja de entrada 24, la tela formadora 25 y la bandeja 28. La sección de prensa 30 está seguida por secadoras 32, prensa de tamaño 34, pila de calandrado 36 y finalmente el rodillo 26. El diagrama de la Figura 1 ilustra además los diversos puntos en el proceso de la fabricación del papel donde se pueden añadir el floculante/coagulante adicional ("A" en el

diagrama), el coagulante de pretratamiento y el coagulante catiónico soluble en agua ("B" en el diagrama), el micropolímero orgánico ("C" en el diagrama) y el material silíceo ("D" en el diagrama) durante el proceso.

Las cantidades adecuadas de cada uno de los componentes del sistema de floculación dependerán del componente particular, la composición del papel o cartón que se está fabricando y consideraciones similares, y se determinan fácilmente sin una excesiva experimentación en vista de las siguientes pautas. En general, la cantidad de material silíceo es de 0,1 a 5,0 kg de activos por tonelada métrica (kg/MT) de fibra seca, específicamente de 0,05 a 5,0 kg/MT; la cantidad de dispersión de micropolímero orgánico es de 0,25 kg/MT a 5,0 kg/MT, específicamente de 0,05 a 3,0 kg/MT; y la cantidad de cualquiera de los floculantes y de floculante/dispersante es de 0,25 a 10,0 kg/MT, específicamente de 0,05 a 10,0 kg/MT. Debe entenderse que estas cantidades son pautas, pero no son limitantes, debido a los diferentes tipos y cantidades de activos en las soluciones o dispersiones.

El proceso descrito en esta memoria se puede usar para fabricar papel de relleno. El material de fabricación de papel comprende cualquier cantidad adecuada de sustancia de relleno. En algunas realizaciones, la suspensión celulósica comprende hasta un 50 por ciento en peso de una sustancia de relleno, generalmente de 5 a 50 por ciento en peso de sustancia de relleno, en función del peso seco de la suspensión celulósica. Las sustancias de relleno ejemplares incluyen carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico molido, caolín, tiza, talco, silicato de aluminio y sodio, sulfato de calcio, dióxido de titanio y similares, y una combinación que comprende al menos una de las sustancias de relleno anteriores. Por lo tanto, de acuerdo con esta realización, se proporciona un proceso para fabricar papel o cartón de relleno, en donde una suspensión celulósica comprende una sustancia de relleno y en donde la suspensión celulósica se hace flocular introduciendo un sistema de floculación que comprende un material silíceo y un micropolímero orgánico como se describió anteriormente. En otras realizaciones, la suspensión celulósica está libre de una sustancia de relleno.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes. Los componentes usados en los ejemplos se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1

Abreviatura	Componente
PAM	Floculante de poliacrilamida
A-Pam	Floculante de poliacrilamida aniónico
ANNP	Sílice coloidal
ANMP	Micropolímero aniónico no entrecruzado sintetizado en una solución salina que comprende monómeros de acrilamida y ácido acrílico, que tiene 30 por ciento en moles de carga aniónica y una viscosidad reducida de más de 10 dl/g.
ANMPP	Micropolímero entrecruzado que no está polimerizado en solución salina y está en un sistema aceite y agua
P-6.524.439	ANMPP con sílice coloidal como se describe en la Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439
C-Pam	Floculante de poliacrilamida catiónico lineal
CatMP	Micropolímero catiónico que comprende acrilamida y unidades de N,N-dimetilaminopropil acrilamida (agua-en-agua),que tiene un 25 por ciento en moles de carga catiónica y una viscosidad reducida de más de 10 dl/g
P-4.913.775	Poliacrilamida catiónica lineal C-Pam con bentonita como se describe en la Patente de EE.UU. Nº. 4.913.775
PAC	Coagulante de cloruro de polialuminio
DDA	Analizador de drenaje dinámico
VDT	Comprobador de drenaje al vacío
CatMP-SS	Dispersión de micropolímero catiónico en una solución salina, que comprende acrilamida y unidades de 2-(dimetilamino)etil acrilato, que tiene un 10 por ciento en moles de carga catiónica y una viscosidad reducida de más de 10 dl/g.
IMP-L	Laponita, un silicato microparticulado, hidratado, inorgánico

5

10

15

20

#### Ejemplo 1

5

10

15

35

40

55

El siguiente ejemplo ilustra las ventajas de usar una combinación de un material silíceo y un micropolímero de dispersión en una solución salina en la producción de papel. El material silíceo es ANNP y el micropolímero de dispersión en una solución salina es ANMP. Los datos son de un estudio hecho con un suministro de láminas sin recubrimiento 100 por cien libre de madera en condiciones alcalinas. El suministro contiene la sustancia de relleno de carbonato cálcico precipitado (PCC) a un nivel del 29 por ciento en peso, en función del peso total del suministro. La Tabla 1 muestra una lista de las abreviaturas usadas a continuación.

Los datos de retención se expresan en la Figura 2 como las mejoras porcentuales observadas sobre un sistema no tratado para los parámetros de retención de sólidos de primera pasada (FPR) y de retención de cenizas de primera pasada (FPAR). Para la parte del estudio sin PAM, se observa un claro aumento en la eficacia cuando tanto el ANMP como el ANNP se aplican juntos. El rendimiento mejorado es particularmente evidente en las menores tasas de aplicación para estos componentes. Se observa una respuesta similar para la parte de la evaluación que incluye la aplicación de A-Pam. De nuevo, la combinación del ANMP y del ANNP en presencia de A-Pam maximiza la respuesta de retención para cenizas y sólidos totales. Además, los datos muestran que con el programa de combinación de ANMP y ANNP, el nivel de A-Pam requerido para obtener un nivel de retención deseado de sólidos totales o ceniza es significativamente menor que con una única aplicación de ANMP o de ANNP. Son deseables niveles más bajos de A-Pam cuando se trata de aumentar la retención, ya que esto minimizará el impacto negativo en la formación. Este es un objetivo principal de calidad de los productos acabados de papel/cartón.

#### Ejemplo 2

El siguiente ejemplo ilustra la ventaja de aplicar un micropolímero de dispersión en una solución salina con sílice coloidal en presencia de poliacrilamida aniónica sobre la aplicación de un micropolímero en emulsión de aceite en agua con sílice coloidal en presencia de poliacrilamida aniónica atendiendo a criterios de la aplicación descrita por la Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439. Los datos son de un estudio realizado con un suministro de lámina, sin recubrimiento, 100% libre de madera en condiciones alcalinas. El suministro contiene la sustancia de relleno PCC a un nivel del 13 por ciento en peso.

Los datos en la Figura 3 muestran que la respuesta de retención más alta se logra con la aplicación del micropolímero a base de sal y sílice coloidal. La eficacia de retención de esta química es mayor que la aplicación de la emulsión de aceite en agua entrecruzada descrita por la Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439.

#### Ejemplo 3

Los siguientes datos son de un estudio realizado con un suministro que contiene madera que comprende el 70 por ciento en peso de pulpa termo-mecánica (TMP), 15 por ciento en peso de pulpa de madera molida y 15 por ciento en peso de pulpa Kraft blanqueada usada para la producción de papel super calandrado (SC) en condiciones alcalinas. El suministro contiene la sustancia de relleno PCC a un nivel del 28 por ciento en peso.

Los resultados de este estudio muestran datos de retención y de tasa de drenaje. Los datos de retención se muestran en la Figura 4, mientras que los datos de la tasa de drenaje se muestran en la Figura 5 y la Figura 6. Los datos se refieren con PAC y C-Pam con un CatMP producido mediante polimerización de una mezcla de monómero que contiene un monómero catiónico en una solución acuosa de una sal polivalente aplicada con ANNP, PAC y C-Pam con ANMP producido mediante polimerización de una mezcla de monómero que contiene un monómero aniónico en una solución acuosa de una sal aniónica polivalente aplicada con ANNP y C-Pam con un mineral hinchable como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 6.524.439.

Los datos de retención en la Figura 4 ilustran el rendimiento mejorado de la aplicación que usa catMP aplicado con ANNP en presencia de C-Pam sobre la aplicación que usa bentonita y C-Pam de acuerdo con la Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439. Además, la aplicación que usa ANMP con ANNP en presencia de C-Pam es superior a las aplicaciones que incluyen la aplicación bajo la Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439.

La Figura 5 muestra los resultados de una evaluación de drenaje que usa un DDA donde el filtrado se hace recircular y se usa para iteraciones posteriores. Esto proporciona una simulación cercana al proceso completo de escalado. En este estudio, el número de recirculaciones fue de 4. Los parámetros que se muestran son el tiempo de drenaje y la permeabilidad de la lámina. La Figura 5 ilustra el rendimiento aumentado alcanzado sobre una aplicación única de ANMP en presencia de C-Pam y PAC cuando el ANMP se aplica en conjunto con el ANNP, en presencia de C-Pam y PAC. El rendimiento de drenaje del programa ANMP/ANNP es mayor que la aplicación de bentonita C-Pam como se describe en la Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439. Esto es deseable en máquinas de papel donde el drenaje del material limita la tasa de producción.

La Figura 6 muestra resultados similares a los observados en la Figura 5. La Figura 6 muestra los resultados de la respuesta de drenaje que surge como resultado de un estudio que usa un VDT. Esta es una prueba de una sola pasada y, de manera similar al DDA, determina la tasa de tiempo de drenaje y la permeabilidad de la lámina. El ANMP aplicado junto con el ANNP en presencia de PAC y de C-Pam proporciona la mayor tasa de drenaje. Esta tasa es

mayor que la alcanzada mediante la aplicación de un mineral hinchable que usa bentonita según la aplicación como se describe en la Patente de EE.UU. Nº. 6.524.439.

#### Ejemplo 4

El siguiente ejemplo ilustra el rendimiento mejorado en el proceso de fabricación de papel y cartón cuando se aplica el micropolímero de dispersión en una solución salina, solo o en combinación con material silíceo, en comparación a cuando se aplica C-Pam, solo o en combinación con un material silíceo. Los datos son de un estudio realizado en madera que contiene material usado para la producción de periódicos en condiciones ácidas. El material comprende 5 por ciento en peso de cenizas, predominantemente caolín. El micropolímero de dispersión en una solución salina es CatMP-SS.

10 Se midió la respuesta de drenaje con un comprobador de drenaje Schopper Reigler modificado que usa una única pasada, mientras que las características de retención se determinaron usando una tina de drenaje dinámico. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 7.

Los datos de la Figura 7 ilustran el rendimiento mejorado en el proceso de fabricación del papel y cartón cuando se aplica CatMP-SS, solo o en combinación con ANNP, en comparación a cuando se aplica C-Pam, solo o en combinación con ANNP. Se observa una mejora tanto en las tasas de drenaje como en la de retención. Los datos también indican que es ventajoso aplicar el CatMP-SS antes de un punto de cizallamiento. Sin desear estar sujeto a ninguna teoría en particular, se cree que la mejora observada es debida al alto grado de ramificación y carga dentro del CatMP-SS en comparación con polímeros usados en la técnica. Cuando se corta el CatMP-SS, el resultado es un mayor grado de carga, un efecto denominado ganancia iónica de un polímero. Los datos sugieren que el CatMP-SS está dando valores de ganancia mayores al 100%, lo que no es posible cuando se usa una poliacrilamida catiónica lineal como C-Pam. La ganancia iónica promueve la reactividad con el material silíceo, como ANNP, este último no es muy eficaz en condiciones ácidas como se conoce en la técnica. De acuerdo con los datos de la Figura 7, cuando se añade ANNP a C-Pam, la mejora neta en la respuesta de drenaje y respuesta de retención es insignificante. Por otro lado, cuando se añade ANNP a CatMP-SS, la respuesta de drenaje y retención mejora en más de un 20%.

#### Ejemplo 5

15

20

25

30

35

55

El siguiente ejemplo ilustra las ventajas obtenidas cuando se usa el material silíceo en combinación con el micropolímero de dispersión en solución salina en condiciones ácidas, en comparación con el uso del material silíceo en combinación con polímeros habituales usados en la técnica en condiciones ácidas. Los datos provienen de un estudio realizado en madera que contiene material usado para la producción de papel de periódico en condiciones ácidas. El material comprende el 5 por ciento en peso de cenizas, predominantemente caolín. La retención y la respuesta de drenaje se midieron como se discutió anteriormente.

Los resultados se presentan en la Figura 8. Como se esperaba, la Patente de EE.UU. Nº. 4.913.775 muestra que es ventajoso añadir bentonita a C-Pam en lugar de añadir ANNP o IMP-L a C-Pam porque el sistema está en condiciones ácidas. Sin embargo, cuando se añade CatMP-SS a la combinación de C-Pam y el material silíceo, el rendimiento del drenaje mejora en más del 30% para el sistema IMP-L y en más del 40% para el sistema ANNP. La combinación de CatMP-SS con C-Pam y el material silíceo supera a la combinación de C-Pam y el material silíceo sin CatMP-SS de acuerdo con la Patente de EE.UU. Nº. 4.913.775. Este resultado resalta las ventajas de CatMP-SS como se discutió en el Ejemplo 4.

## Ejemplo 6

El siguiente ejemplo ilustra las ventajas obtenidas cuando se usa bentonita en combinación con un micropolímero de dispersión de sal catiónica en condiciones alcalinas. Los datos provienen de un ensayo de molino en madera que contiene material usado para la producción de SC en condiciones alcalinas usando PCC como una sustancia de relleno. Los objetivos de la prueba fueron desarrollar un nuevo grado de papel de alto gramaje (más de 60 g/m² y alto brillo). El material contenía 5-10 por ciento en peso de cenizas, predominantemente PCC. El material tiene 70-80% de PGW, 20-30% de Kraft y 15-25% productos de ruptura. El pH operativo fue de 7,2-7,5 con una demanda catiónica de -100 meq/l y contenido de calcio libre de 100-200 ppm. Los parámetros operativos de la máquina fueron: consistencia HB = 1,5%, consistencia de agua blanca = 0,6%, FPR = 50-55% y FPAR = 30-35%. La química actual en la máquina era: 200-300 gramos por tonelada (g/t) de poliacrilamida catiónica después del cribado de presión, 3 kg/t de bentonita antes de la criba de presión, 12-15 kg/t de almidón catiónico calculado en flujo seco de PGW con OBA añadido a la succión de la bomba del cofre de mezcla a una velocidad de 0-4 kg/t.

Como se esperaba, es ventajoso añadir C-Pam a la bentonita, ya que mejoró las características de drenaje del material. Sin embargo, cuando se añadió CatMP-SS a la combinación de C-Pam y la bentonita (donde se añade el CatMP-SS simultáneamente con el C-Pam, véase la Figura 9), el rendimiento de drenaje se mejoró en más del 20%. La Figura 9 es un diagrama esquemático que ilustra el sistema de fabricación de papel 100 y el proceso descrito en el Ejemplo 6, que muestra la adición simultánea de CatMP-SS a la combinación de C-Pam y bentonita. El sistema de fabricación de papel 100 comprende el cofre de mezcla 112, el cofre de la máquina 114, el foso de la tela formadora 116 y los limpiadores 118 seguidos por el desaireador 120, la caja del cabezal 124 y la criba de selección (de presión) 122.

La combinación de CatMP-SS con C-Pam y el material silíceo superó a la combinación de C-Pam y el material silíceo sin CatMP-SS. Los resultados se presentan en las Figuras 10-13. La Figura 10 es una cronología que muestra las dosificaciones (g/t) de los aditivos poliméricos (C-PAM y CatMP-SS) usados en el Ejemplo 6, en donde la cantidad de bentonita se mantiene constante.

- La Figura 11 muestra un registro de la velocidad del rodillo para una máquina de papel a lo largo del tiempo (un año) usando una base de peso de 65 g/m². El Ejemplo 6 se ejecutó durante el tiempo indicado de 200. Como se puede ver a partir de esta figura, el uso del proceso del Ejemplo 6 permitió una velocidad alta de rodillo de manera uniforme a un mayor peso.
- La Figura 12 muestra la tasa de producción a lo largo de un periodo de tiempo para un proceso de fabricación del papel. En la Figura 12, el periodo de tiempo (seis meses) que incluye el proceso del Ejemplo 6, que se señala a 300. Como se puede ver, la tasa de producción fue alta durante este periodo.
  - La Figura 13 muestra la eficacia global de un proceso de fabricación del papel, en donde los datos del Ejemplo 6 se señalan a 400. De nuevo, la eficacia durante este periodo es muy buena.
- Los términos "uno/unos" y "una/unas" no denotan una limitación de cantidad sino que denotan la presencia de al menos uno de los elementos referenciados. El término "soluble en agua" se refiere a una solubilidad de al menos 5 gramos por 100 centímetros cúbicos de agua.
- Aunque se ha descrito la invención con referencia a algunas realizaciones, los expertos en la materia entenderán que se pueden hacer varios cambios y se pueden sustituir equivalentes por elementos de esta sin apartarse del alcance de la invención. Además, se pueden hacer muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención sin apartarse del alcance esencial de la misma. Por lo tanto, se pretende que la invención no se limite a las realizaciones particulares descritas como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

#### REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fabricación del papel o cartón que comprende:

formar una suspensión celulósica;

hacer flocular la suspensión celulósica mediante la adición de un sistema floculante que comprende

5 un material silíceo, y

15

20

35

- una composición orgánica, soluble en agua y catiónica de micropolímero agua-en-agua o de dispersión,
- en donde el material silíceo y el micropolímero orgánico se añaden de manera secuencial;
- en donde se encuentran una o más etapas de cizallamiento entre la aplicación del sistema de floculación del micropolímero y el material silíceo,
- drenar la suspensión celulósica en una criba para formar una lámina; y secar la lámina.
  - 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material silíceo se aplica antes de una o más etapas de cizallamiento y se aplica el micropolímero orgánico después de la última etapa de cizallamiento.
  - 3. El proceso de la reivindicación 2, en donde se aplica un polímero sintético sustancialmente lineal de carga catiónica, aniónica o no iónica después de la última etapa de cizallamiento antes del micropolímero orgánico o simultáneamente con el micropolímero orgánico.
  - 4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el micropolímero orgánico se aplica antes de una o más etapas de cizallamiento y el material silíceo se aplica después de la última etapa de cizallamiento.
  - 5. El proceso de la reivindicación 4, en donde se aplica un polímero sintético sustancialmente lineal de carga catiónica, aniónica o no iónica antes de una o más etapas de cizallamiento que incluye la aplicación simultánea con el micropolímero orgánico.
    - 6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición del micropolímero de dispersión tiene una viscosidad reducida mayor o igual a 0,2 decilitros por gramo y comprende del 5 al 30 por ciento en peso de un micropolímero de alto peso molecular y del 5 al 30 por ciento en peso de una sal coagulante aniónica.
- 7. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de micropolímero de agua-en-agua comprende una fase de alto peso molecular que tiene una viscosidad reducida mayor o igual a 0,2 dl/g, y sintetizado dentro de un coagulante orgánico que tiene una viscosidad reducida por debajo de 4 dl/g.
  - 8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material silíceo es un material aniónico a base de sílice microparticulado o nanoparticulado.
  - 9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material silíceo es una arcilla de bentonita.
- 30 10. El proceso de la reivindicación 1, en donde la suspensión celulósica se trata mediante la introducción de un floculante antes de la introducción del material silíceo y el micropolímero orgánico.
  - 11. El proceso de la reivindicación 1 en donde el sistema de floculación comprende adicionalmente al menos un floculante/coagulante que es un polímero soluble en agua, como un polímero soluble en agua formado a partir de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua o una combinación soluble en agua de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un tipo de monómeros aniónicos o catiónicos.
  - 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde la suspensión celulósica se hace flocular primero introduciendo un material coagulante, luego se somete opcionalmente a cizallamiento mecánico y luego se vuelve a hacer flocular introduciendo el material silíceo y la composición de micropolímero.
- 13. El proceso de la reivindicación 1, en donde la suspensión celulósica comprende una sustancia de relleno en una cantidad de 0,01 a 50 por ciento en peso en función del peso seco total de la suspensión celulósica, en donde la sustancia de relleno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido, caolín, tiza, talco, silicato de sodio y aluminio, sulfato de calcio, dióxido de titanio y combinaciones de estos.

Figura 1

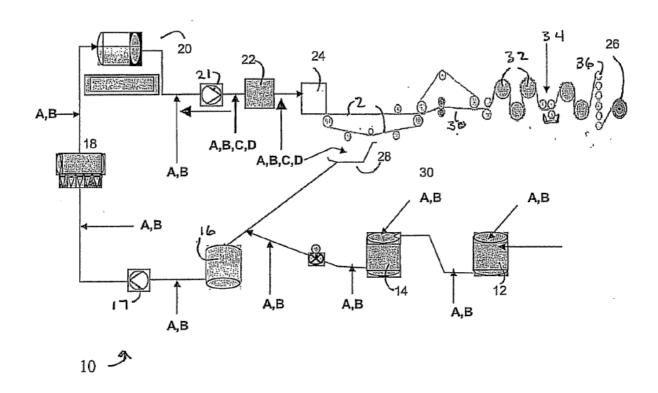


Figura 2

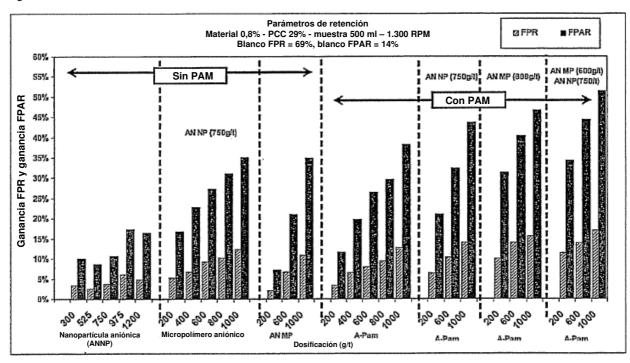


Figura 3

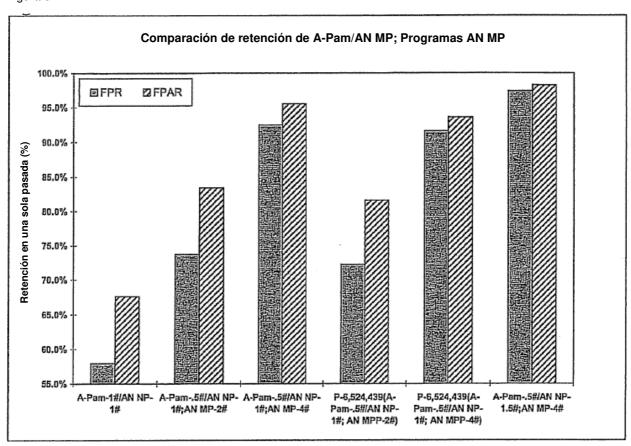


Figura 4

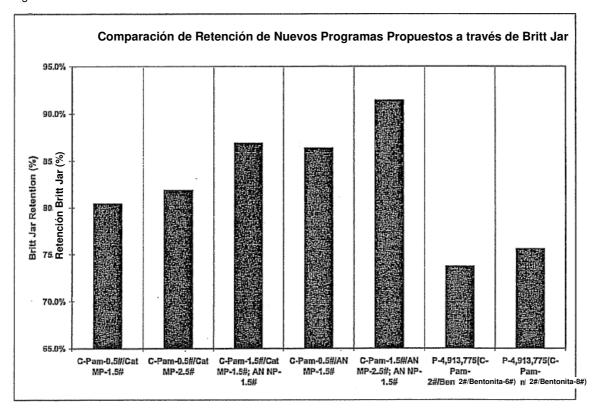
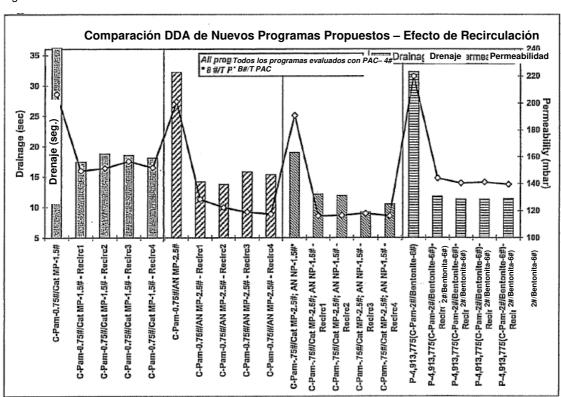


Figura 5



Permeabilidad (mbar)

Figura 6

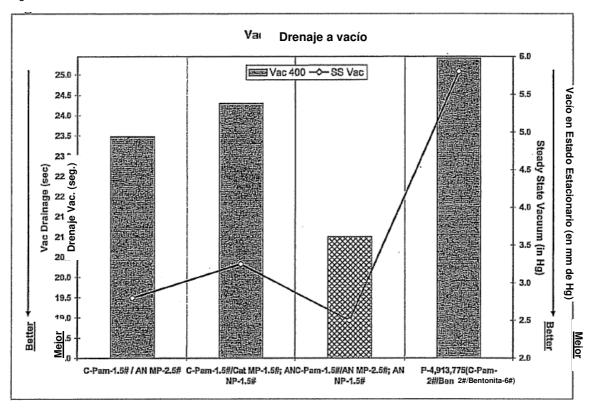


Figura 7

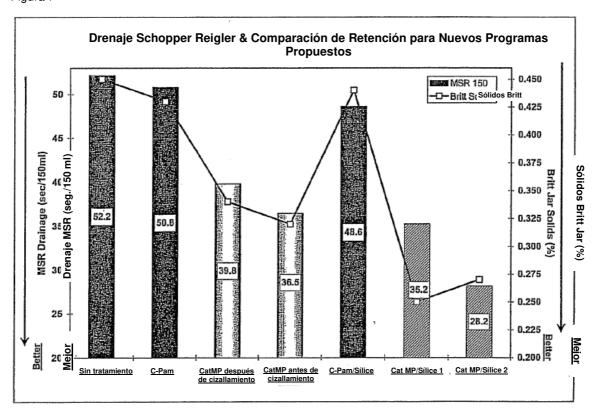


Figura 8

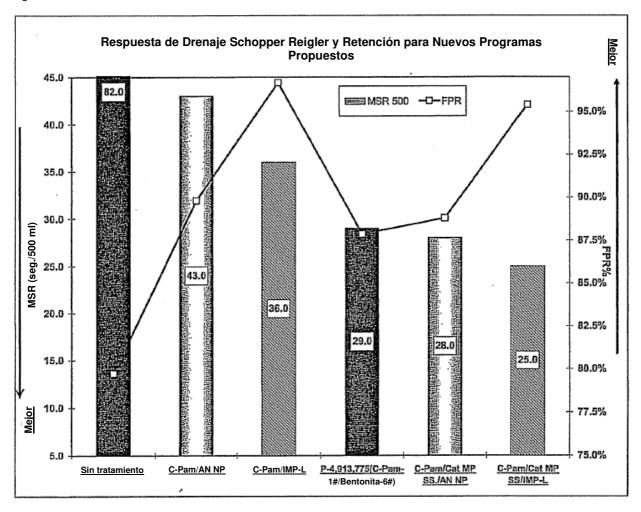


Figura 9

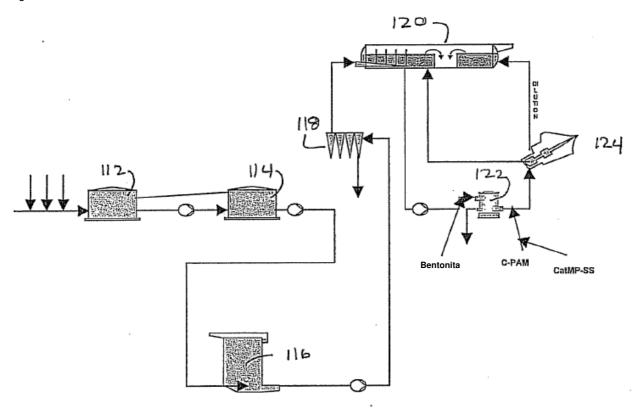




Figura 10

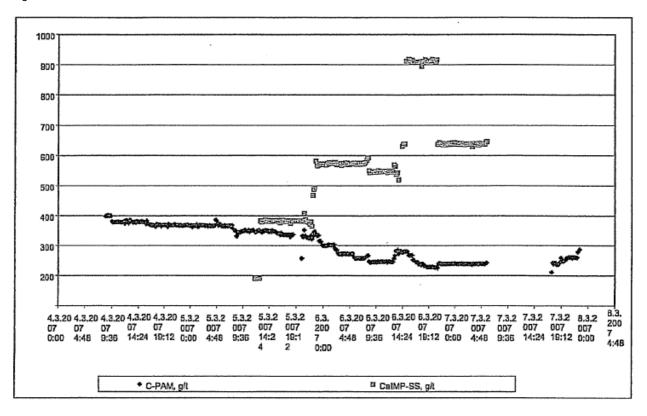


Figura 11

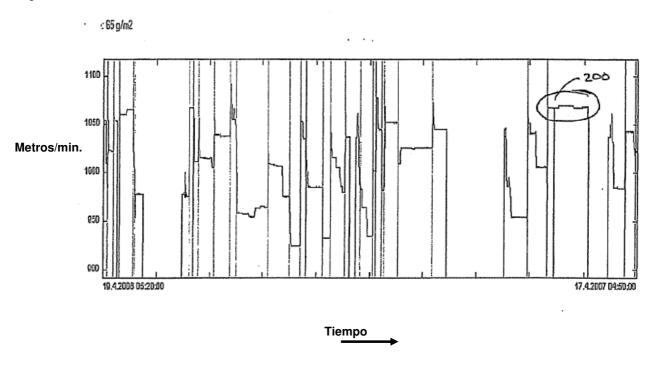


Figura 12

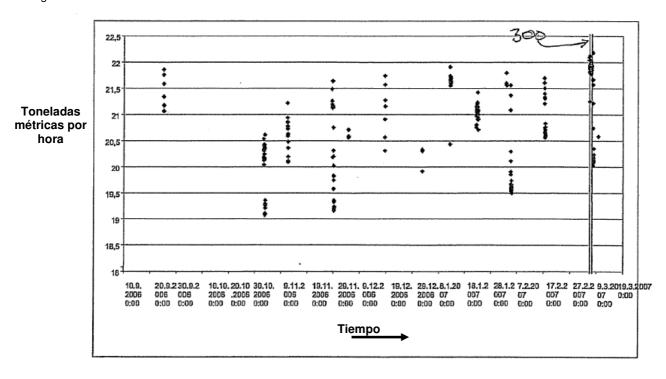


Figura 13

