



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 277 396**

(51) Int. Cl.:

D21H 23/76 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

D21H 17/29 (2006.01)

D21H 17/31 (2006.01)

D21H 17/67 (2006.01)

D21H 17/68 (2006.01)

D21H 17/70 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **98958307 .5**

(86) Fecha de presentación : **02.12.1998**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1135555**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **26.09.2001**

(54)

Título: **Procedimiento de fabricación de papel utilizando un nuevo sistema de retención que comprende una sílice precipitada y un polímero catiónico.**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

(73)

Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
92408 Courbevoie Cédex, FR

(72)

Inventor/es: **Lafon, Marie-Odile y**
Hruschka, Herbert

(74)

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 utilizando un nuevo sistema de retención que comprende una sílice precipitada y un polímero catiónico.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de fabricación de papel a base de fibra de celulosa con forma de hoja, en el que se utiliza un nuevo sistema de retención que comprende una suspensión de sílice precipitada y un polímero catiónico, para mejorar especialmente la retención de las cargas minerales incorporadas. La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de papel con la utilización de un sistema de retención que mejora sensiblemente el drenaje (o desgote), es decir, la rapidez con la que el agua se retira de la suspensión de fibras. Más precisamente, la invención se refiere a la utilización de una suspensión acuosa de sílice precipitada y de un polímero catiónico que comprende un galactomanano catiónico y/o un almidón catiónico.

Además, se mejoran las propiedades mecánicas del papel obtenido conforme al procedimiento de la invención, por ejemplo, la rigidez y la resistencia al desgarramiento, así como otras propiedades tales como la blancura. Además, el sistema de retención conforme a la invención puede presentar ventajas en lo que se refiere a la calidad y la capacidad para el reciclaje de las aguas blancas resultantes del procedimiento de fabricación del papel, así como de los papeles rotos en el curso del procedimiento de fabricación.

La fabricación de papel plantea numerosos problemas. Una de las preocupaciones permanentes es la disminución del coste del papel disminuyendo la cantidad de fibras celulósicas en la composición de la pasta de papel. Otro paso consiste en disminuir la concentración de los vertidos acuosos a causa de las obligaciones medioambientales cada vez más severas.

Los papeleros han propuesto diversos medios para reducir el coste de los papeles y tratar de mejorar las propiedades. Una de las aproximaciones utilizadas consiste en la adición de cargas minerales poco costosas en el procedimiento de fabricación del papel para remplazar la fibra. Por otra parte, ciertas cargas minerales se utilizan específicamente para mejorar ciertas propiedades del papel. Así es como se utiliza, por ejemplo, óxido de titanio en sus formas de anatasa y/o rutilo para mejorar la opacidad de los papeles, en particular, en el caso de papeles estratificados.

Desafortunadamente, la adición de cargas minerales que son partículas micrométricas se enfrenta al problema de la retención: cuando se forma la hoja sobre la tela de la máquina de papel, las partículas minerales tienen tendencia a pasar a través de dicha tela, lo que genera circuitos de aguas blancas cargadas. Esto plantea problemas a nivel del tratamiento de los vertidos, pero también de la calidad de la hoja.

Hasta la fecha, la técnica anterior propone la utilización de agentes de retención para reducir el problema de la falta de retención. Sin embargo, las numerosas soluciones propuestas hasta la fecha no son viables económicamente para permitir su utilización para la preparación de todo tipo de papel. En efecto, ciertos agentes de retención o sistemas de retención son productos complejos y costosos, lo que no permite su utilización para los productos de calidad ordinaria.

La patente US-A-4961825 describe un aglutinante destinado a utilizarse en un procedimiento de fabricación de papel, comprendiendo este aglutinante, por una parte, un carbohidrato catiónico o anfótero, y, por otra parte, un sol de sílice coloidal.

Ahora, la Solicitante ha puesto a punto un nuevo procedimiento de fabricación de papel que utiliza un nuevo sistema de retención, que aumenta considerablemente la retención de las cargas minerales, de las fibras, y de otras materias en la hoja de papel.

Otro objeto de la invención es proponer un sistema de retención y un procedimiento de fabricación de papel en el que se mejoran las propiedades del papel obtenido, por ejemplo, el rendimiento de opacidad de las cargas minerales, las resistencias al desgarramiento, la blancura, y otras propiedades necesarias, optimizando la utilización de las cargas minerales. Por supuesto, la optimización se hace en función del tipo de carga utilizada.

Otro objeto de la invención es proponer un papel que tenga una concentración elevada de cargas minerales, que tenga una resistencia al desgarramiento y otras características aceptables.

Otros objetos y ventajas de la invención se comprenderán con la lectura de la descripción siguiente, y especialmente en los ensayos, tablas y figuras que ilustran diversas características de la invención.

La presente invención se basa en la puesta a punto de un sistema de retención y del procedimiento de fabricación de papel que lo utiliza, que aumenta mucho la retención de las cargas minerales y otras características del papel, y que permite la optimización de la acción de las cargas minerales presentes en el seno de la pasta de papel.

El aumento de la retención de la carga mineral y de los finos en el marco del procedimiento de fabricación del papel atenúa los problemas de contaminación de las aguas blancas.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de papel por formación y secado de una pasta de papel acuosa que contiene pasta celulósica y cargas minerales, en el que se incorpora en la pasta primaria, antes de la formación de la hoja, un sistema de retención que comprende:

(i) una suspensión de sílice precipitada,

(ii) y un polímero catiónico elegido entre un almidón catiónico, un galactomanano catiónico y/o sus mezclas.

La cantidad de sólidos en el sistema gelificante es de 0,02 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 30% en peso, con relación al peso de la pasta de papel o pasta primaria.

La relación de polímero catiónico/sílice precipitada debe estar comprendida entre 1 y 10 en peso, y preferiblemente, esta relación está comprendida entre 2 y 6, dependiendo especialmente del grado de sustitución de la sílice precipitada y del polímero catiónico.

En lo que se refiere a la suspensión de sílice precipitada, se entiende una suspensión de sílice constituida por la torta de filtración resultante de la reacción de precipitación. En otros términos, se lleva a cabo la precipitación de la sílice, se filtra el medio de reacción, y se obtiene una torta de filtración que se lava si es necesario. Esta torta luego se disgrega y forma así una suspensión de sílice precipitada.

En general, y ventajosamente, se utiliza en el marco de la presente invención una suspensión acuosa de sílice precipitada que tiene un contenido en materia seca comprendido entre 10 y 40% en peso, una viscosidad inferior a 4.10^{-2} Pa.s para un cizallamiento de 50 s^{-1} , y la cantidad de sílice contenida en el sobrenadante obtenido después de la centrifugación de dicha suspensión a 7.500 revoluciones por minuto durante 30 minutos, representa más de 50% del peso de la sílice contenida en la suspensión. Más particularmente, esta suspensión acuosa de sílice precipitada tiene un contenido en materia seca comprendido entre 15 y 35% en peso y, además, una viscosidad que es inferior a 2.10^{-2} Pa.s para un cizallamiento de 50 s^{-1} . Referente a esto, se hará referencia a la solicitud de patente WO 96/01787 de la Solicitante, que concierne a este tipo de sílice, y cuyo contenido debe considerarse como que forma parte de la presente solicitud.

Las sílices de precipitación son precipitadas generalmente a un pH alrededor de pH neutro o a un pH alcalino, obteniéndose los geles a un pH habitualmente ácido o muy ácido.

En el caso en el que el polímero catiónico sea un galactomanano catiónico, este es, preferiblemente, seleccionado entre los galactomananos que comprenden al menos dos grupos hidroxílicos vecinales, en particular, los guar catiónicos. En lo que se refiere a los guar, se ha observado que sus centros reactivos son particularmente accesibles, lo que permite utilizar pequeñas cantidades para lograr un efecto satisfactorio.

Cuando se utiliza el sistema de retención con guar catiónico como uno de los componentes, las cargas minerales son retenidas con un grado importante en el producto final, y el papel producido tiene una resistencia mejorada en comparación con un papel obtenido a partir de un procedimiento sin sistema de retención.

El guar de base en el guar catiónico es de tipo natural. El guar natural se extrae del albumen de ciertos granos de plantas, por ejemplo, *Cyamopsis Tetragonolobus*. La macromolécula de guar está constituida por una cadena principal lineal construida a partir de monosacáridos de β -D-manosa unidos entre sí mediante enlaces (1-4), y de unidades laterales de α -D-galactosas unidas a las β -D-manosas mediante enlaces (1-6).

La preparación de los guar catiónicos se conoce de por sí. A título de ejemplo, los guar catiónicos se forman por reacción entre grupos hidroxílicos del poligalactomanano y compuestos de amonio cuaternario reactivos.

El grado de sustitución de los grupos catiónicos del guar es generalmente de al menos 0,01 y, preferiblemente, de al menos 0,05, y puede llegar hasta 1,0. En el marco de la invención, una gama apropiada se extiende de 0,08 a 0,5. Se supone que el peso molecular de la goma guar varía de 100.000 a 1.000.000 y, generalmente que está alrededor de 220.000.

Como productos comerciales, se citarán a título de ejemplos no limitativos los productos de las series MEYPRO-FLOC 130, MEYO-BOND 9806, MEYO-BOND 109, JAGUAR C-13-S, JAGUAR C-14-S, JAGUAR C-15, JAGUAR C-17, JAGUAR C-162 de la sociedad MEYHALL y de la sociedad RHÔNE-POULENC Inc., y los productos GUAR CAT 10 de la sociedad CESALPINIA.

En el caso en el que el polímero catiónico sea un almidón catiónico, este se elige generalmente entre los que tienen un grado de sustitución comprendido entre aproximadamente 0,1 y 0,05 y, preferiblemente, entre aproximadamente 0,02 y 0,04 y, más particularmente, de más de aproximadamente 0,025 y menos de aproximadamente 0,04. Como es bien conocido, un almidón se vuelve catiónico por sustitución con un grupo de amonio mediante técnicas conocidas de por sí, y puede tener grados variables de sustitución, llegando hasta 0,1. A tal efecto, se puede utilizar una gran variedad de compuestos de amonio. A título de ejemplo no limitativo, el almidón catiónico puede prepararse por tratamiento del almidón de base con cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamonio o cloruro de 2,3-etoxipropil-trimetilamonio, lo que permite obtener un almidón catiónico que tiene un grado de sustitución de 0,02 a 0,04.

ES 2 277 396 T3

El almidón de base utilizado para preparar el almidón catiónico puede elegirse entre el grupo constituido por fécula de patata, almidón de trigo, almidón de maíz, almidón de cebada, almidón de avena, almidón de arroz, almidón de tapioca, y sus mezclas.

5 Según el caso y/o la(s) naturaleza(s) de los polímeros, estos se formularán en forma de disoluciones acuosas.

Las cargas minerales utilizadas en el procedimiento son de naturaleza variada, y se eligen especialmente en función del tipo de papel fabricado y de su utilización futura. La materia de carga mineral que puede utilizarse comprende toda carga mineral corriente, cuya superficie sea de carácter al menos parcialmente aniónico.

10 Entre las cargas minerales, se citará, a título no limitativo, el caolín, la arcilla, el yeso, el carbonato cálcico, el dióxido de titanio, la sílice, y sus mezclas.

15 Las cargas minerales se añaden normalmente en forma de una dispersión acuosa, a las concentraciones adecuadas propias del tipo de papel fabricado.

Pueden utilizarse numerosos productos comerciales como cargas minerales para la fabricación del papel. A título de ejemplos no limitativos, se citará el caolín de la sociedad ECC, el carbonato cálcico Omyafill de la sociedad OMYA y Calopake de la sociedad RHÔNE-POULENC, el dióxido de titanio Finntitan de la sociedad KEMIRA y Rhoditan de la sociedad RHÔNE-POULENC.

20 La posibilidad de adición de cargas minerales a las pastas de papel está limitada por factores tales como la retención de las cargas sobre la tela, la deshidratación de la pasta de papel sobre la tela, la resistencia en mojado y en seco del papel obtenido.

25 Ahora, de acuerdo con la invención, los problemas citados anteriormente debidos a la adición de estas cargas pueden ser paliados o eliminados de manera consecuente por la utilización del sistema de retención, que permite igualmente añadir proporciones de estas cargas más elevadas que las normales para obtener las propiedades especiales en el papel producido.

30 Así pues, utilizando el sistema de retención de la invención, se ha hecho posible producir un papel que contiene más cargas, conservando sus propiedades mecánicas. Por ese aspecto pues, las propiedades mecánicas del papel (el módulo de elasticidad, el índice de tracción, la absorción de energía de tracción, etc.) tienen los mismos valores o incluso superiores a los logrados anteriormente con papeles obtenidos a partir de pastas de papel clásicas, en las que se utiliza eventualmente un agente de retención de la técnica anterior.

35 La hoja, después del secado, posee características de resistencia muy mejoradas cuando se utiliza el procedimiento conforme a la invención. Se ha encontrado igualmente que cuando se utilizan en la pasta cargas minerales tales como las citadas anteriormente y análogas, estas cargas minerales son retenidas eficazmente en la hoja, y además no tienen un efecto negativo sobre la resistencia de la hoja, en oposición a las hojas obtenidas con un procedimiento de fabricación sin el sistema gelificante conforme a la invención.

Aunque el mecanismo que se produce en el seno de la pasta primaria durante la formación y el secado del papel en presencia del sistema de retención no esté totalmente dominado, se piensa que el sistema de retención forma una asociación con las fibras y con las cargas para formar una matriz floculante compleja.

40 En efecto, la fabricación de la hoja de papel pasa necesariamente por una etapa de desgote que puede modificar profundamente la estructura de los coloides así como su repartición. Los cambios de estructura de los agregados de cargas en el desgote afectan la tasa de retención de éstas, así como la opacidad del papel obtenido. Así, en presencia del sistema de retención de la invención, en el curso del secado, se forma un floculado en el seno de la red celulósica que aprisiona las cargas para preservar durante esta etapa crítica las propiedades que las partículas poseen en suspensión.

45 Los componentes del sistema de retención se añaden en el seno del dispositivo de fabricación del papel, en mezcla o por separado. Sin embargo, conforme a una variante preferida de puesta en práctica de la invención, los resultados óptimos se obtienen cuando el sistema de retención a base de sílice precipitada y de polímero catiónico se forma *in situ* en la pasta de papel.

50 Ventajosamente, esto puede llevarse a cabo por adición en un primer tiempo del polímero catiónico (guar y/o almidón) en forma de una disolución acuosa, y adición por separado a la pasta de la disolución acuosa de sílice precipitada en una cuba de mezclamiento, o en un punto del dispositivo donde exista una agitación apropiada, de tal manera que los dos componentes se dispersen con los componentes que forman el papel, y así actúen simultáneamente el uno con el otro y con los componentes de formación del papel.

65 Se ha encontrado que, en un procedimiento de fabricación de papel que utiliza el sistema gelificante descrito en la invención, el pH de la pasta primaria no es excesivamente crítico, y es en general inferior a 11, y preferiblemente entre 5 a 9.

ES 2 277 396 T3

Pueden mezclarse otros aditivos químicos para el papel en el seno de la pasta primaria, tales como antiespumantes, agentes de pegado, etc. Referente a esto, es importante vigilar que la cantidad de estos otros agentes no dificulte la formación de la matriz de gel, y que la cantidad del (los) agente(s) en el agua blanca reciclada no aumente demasiado hasta dificultar la formación de la matriz de gel. Por lo tanto, se preferirá añadir el (los) agente(s) en un punto del sistema después de la formación de la matriz de gel.

Las mejoras debidas al sistema de retención se observan con un efecto del mismo orden tanto con pastas químicas como con pastas mecánicas y termomecánicas.

A partir de las investigaciones y trabajos efectuados, resulta que los principios de la presente invención son aplicables a la fabricación de todo tipo y calidad de papel. Se citará, por ejemplo, los papeles para impresión y escritura, los papeles para envolver, los papeles estratificados.

Entre una de las posibilidades de preparación del tipo de papel, el papel para impresión y escritura es una de las vías que ofrecen los resultados más positivos, es decir, fenómeno de retención de las cargas aumentado y cualidades mecánicas del papel mejoradas. En este caso, la mayoría de las cargas utilizadas es carbonato cálcico.

La cantidad del sistema de retención que ha de utilizarse varía según el efecto deseado, y las características de los componentes particulares que se eligen en la preparación de dicho sistema. Por ejemplo, para una sílice de precipitación dada en un sistema de retención, si éste contiene goma guar catiónica con un D.S (grado de sustitución) de 0,3 en lugar de un D.S. de 0,7, hará falta más sistema de retención.

Los ejemplos siguientes ilustran, a título no limitativo, las ventajas y propiedades ligadas al papel conforme a la invención y su procedimiento de fabricación.

Ensayos

Las prestaciones de retención se miden esencialmente con dos parámetros:

- la retención: cantidad de cargas retenidas sobre la hoja de papel, o por la retención total, cantidad total de partículas finas retenidas sobre la hoja.
- el drenaje: que caracteriza la rapidez con la que el agua se retira de la suspensión fibrosa.

Estas dos características pueden medirse con la ayuda de diferentes métodos:

- Método del "recipiente BRITT" ("*Bol BRITT Jar*"): permite medir la retención química (total y cargas).
- Método de "*Shopper-Riegler*": permite medir la retención química y el drenaje.
- Método por medio de una "tiradora de hojas de prueba" ("*Tireuse de formette*"): permite medir la retención de cargas.

Método del "recipiente BRITT"

Este método consiste en medir la retención química de las cargas evitando la formación de colchones fibrosos responsables de una retención mecánica por efecto de la filtración. En efecto, de una muestra de 500 ml de la dispersión fibras + cargas + sistema de retención + eventualmente aditivos que ha de ensayarse, mantenida bajo agitación, sólo se trasvasan los 100 primeros ml a través de un tamiz. Determinando las cantidades respectivas de fibras y de cargas que pasan en el filtrado, se obtienen por cálculo los valores de retención globales (fibras + cargas) y de retención de cargas.

Este método de medida de la retención está descrito por K. Britt y J.E. Unbehend en *Research Report 75*, 1/10 1981, publicado por Empire State Paper Research Institute ESPRA, Syracuse, N.Y. 13210, EE.UU.

Para las medidas, se ha utilizado un recipiente de filtración equipado con una rejilla de abertura de 600 μm .

Método de "Shopper-Riegler"

Este método de Shopper-Riegler se utiliza conforme a la norma NFQ 50-003.

La disolución de sílice precipitada utilizada en los ejemplos, denominada a continuación sílice A, tiene las características siguientes:

- extracto seco: 27,08%,

ES 2 277 396 T3

- superficie = 221 m²/g,
- tamaño de las partículas = 40-70 nm.

5 La disolución de sílice coloidal utilizada en los ejemplos, denominada a continuación sílice B, tiene las características siguientes:

- extracto seco: 9,2%,
- superficie = 494 m²/g,
- tamaño de las partículas = 10 nm.

15 Ejemplo 1

Este ejemplo muestra la retención química obtenida con el ensayo del "recipiente BRITT".

20 i) Preparación de la suspensión primaria y dilución

Las suspensiones se preparan por desfibrado de la celulosa en 500 ml de agua desmineralizada en un recipiente de tipo Dispermat durante 10 min a 2.000 rpm.

Las cargas se añaden en el Dispermat, y la agitación se mantiene a 1.000 rpm durante 5 min.

La mezcla obtenida se trasvasa a continuación a un mezclador de 10 litros con una pala de agitación, después se diluye a la concentración de 0,5% en fibras, y por último se mantiene bajo agitación durante todo el tiempo de las manipulaciones a fin de asegurar, cuando se toma una muestra, una homogeneidad perfecta.

30 A continuación, se toman 500 ml de la mezcla en suspensión. Estos 500 ml se introducen en el recipiente BRITT bajo agitación con una pala de tipo de hélice, y provisto de una rejilla de 600 µm.

La velocidad de agitación se fija en función del cizallamiento deseado, y se agita durante 30 segundos.

35 Se añade el almidón, seguido de agitación durante 30 segundos. Se introduce entonces la sílice (en los ensayos que comprenden este producto). Después, se agita durante 30 segundos.

Finalmente, se trasvasan 100 ml de mezcla por gravedad.

40 Formulaciones preparadas

	Formulación A	Formulación B	Formulación C
45 Fibras de papel: 70% de frondosas-30% de resinosas (Índice de Shopper-Riegler = 30-45° SR)	100 partes	100 partes	100 partes
50 Carga: Carbonato cálcico Calopake F	20 partes	20 partes	20 partes
55 Almidón catiónico Hi CAT 168	0,8% seco/fibras	0,8% seco/fibras	0,8% seco/fibras
60 Sílice precipitada A	0,2% seco/fibras	/	/
65 Sílice coloidal B	/	0,2% seco/fibras	/

ES 2 277 396 T3

ii) Filtración

La muestra tomada de 100 ml se filtra a continuación sobre un BÜCHNER con filtros WHATMANN n° 42 (filtros sin ceniza, secados previamente 1 h a 105°C, y pesados después con $\pm 0,0001$ g).

El residuo de filtración se retira a continuación con precaución, se seca 1 h a 105°C, se enfría después en un desecador y se pesa ($\pm 0,0001$ g). Esto permite el cálculo de la tasa de retención global.

El residuo secado de este modo sobre un filtro se calcina a continuación (conforme a la norma de tasa de cenizas n° NFQ 03-047), para dar la tasa de retención de cargas de la mezcla.

iii) Cálculos y resultados

La retención global y la retención de cargas se calculan con la ayuda de las fórmulas siguientes:

$$\bullet \text{ Retención global} = \frac{(P1 - (5 * P2))}{P1} * 100$$

P1 = peso de la mezcla (cargas + fibras) en la muestra inicial.

P2 = peso del residuo de la muestra de 100 ml filtrada y secada.

$$\bullet \text{ Retención de cargas} = \frac{(P3 - (5 * P4))}{P3} * 100$$

P3 = peso de las cargas en la muestra inicial de 500 ml.

P4 = peso del residuo de la muestra de 100 ml filtrada, secada, y calcinada.

Resultados

Agente de retención	Velocidad de agitación (rpm)	Retención de cargas (% en peso / tasa de cargas introducida)	Retención global (% en peso / peso total de sólidos en la suspensión)
Formulación A	500	79	92
	900	71	88
Formulación B	500	75,5	91,5
	900	67	86,5
Formulación C	500	61,5	88
	900	55	83

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra la retención química y el drenaje calculado conforme al método de “Shopper-Riegler” con las modificaciones siguientes:

- Medida de drenaje = tiempo necesario para el drenaje de 600 ml de disolución.
- Medida de retención global = filtración de los 600 ml y pesado del residuo, conforme al mismo modo de operación que para la medida con el “recipiente BRITT”.

ES 2 277 396 T3

i) Formulaciones utilizadas

	Formulación A'	Formulación B'	Formulación C'
Fibras de papel: 60% eucalipto- 40% sulfato de fibra larga (Índice de Shopper-Riegler = 24° SR)	100 partes	100 partes	100 partes
Carga: Carbonato cálcico OMYALITE 90	50 partes	50 partes	50 partes
Almidón catiónico Hi CAT 142	0,5% seco/fibras	0,5% seco/fibras	0,5% seco/fibras
Guar catiónico Jaguar C-17	0,05% seco/fibras	0,05% seco/fibras	0,05% seco/fibras
Sílice precipitada A		0,2% seco/fibras	
Sílice coloidal B	0,2% seco/fibras		

La suspensión se prepara como en el ejemplo 1, con una agitación de 15 min después de añadir el almidón, y a continuación se añade el guar catiónico. Se adopta un tiempo de agitación de 15 segundos antes de la adición eventual de la sílice A o B.

ii) Resultados

Agente de retención	Drenaje (s)	Retención global (% en peso / peso total de sólidos en la suspensión)
Formulación A'	17	95
Formulación B'	19	94
Formulación C'	20	83

Ejemplo 3

Este ejemplo muestra la retención química y el drenaje conforme al método de "Shopper-Riegler", con las modificaciones siguientes:

- Medida de drenaje = tiempo necesario para el drenaje de 400 ml de disolución.
- Medida de retención global = medida de turbidez del filtrado diluido 3 veces. Cuanto más elevada es la turbidez, más escasa es la retención global.

ES 2 277 396 T3

i) Formulación utilizada

Carga: CaCO_3	15 partes
Policloruro de aluminio Aqualenc 18	0,3% seco/fibras
Guar catiónico Jaguar C-17	0,9% seco/fibras
Sílice precipitada A (extracto seco: 27,08%; superficie = $221 \text{ m}^2/\text{g}$; tamaño de las partículas = 40-70 nm)	0,2% seco/fibras

La suspensión se prepara de manera idéntica a la del ejemplo 1. En un primer tiempo, se añade el producto Aqualenc 18. Después, se añade eventualmente la sílice de tipo A y, finalmente, se añade el guar bajo una agitación de 1000 rpm.

ii) Resultados

Agente de retención	Drenaje (s)	Retención global (% de turbidez)
Aqualenc 18 (?) + Jaguar C17	27	50
Almidón catiónico + Jaguar C-17 + Sílice A	16	35

Ejemplo 4

Este ejemplo da la retención de cargas obtenida con la tiradora de hojas de prueba ("tireuse de formette").

i) Preparación de la pasta de papel

La preparación de la pasta se lleva a cabo como en el ejemplo 1.

	Formulación A''	Formulación B''	Formulación C''
Fibras de papel: 70% de frondosas-30% de resinosas (Índice de Shopper-Riegler = $30-45^\circ \text{ SR}$)	100 partes	100 partes	100 partes
Carga: Carbonato cálcico Calopake F	10 y 25 partes	10 y 25 partes	10 y 25 partes
Almidón catiónico Hi CAT 168	0,8% seco/fibras	0,8% seco/fibras	0,8% seco/fibras
Sílice precipitada A	0,2% seco/fibras		
Sílice coloidal B		0,2% seco/fibras	

ES 2 277 396 T3

ii) Fabricación de hojas de prueba

La pasta desfibrada de este modo se introduce en una cuba agitada de 10 litros. Después, se diluye con agua filtrada hasta obtener un volumen total de 4 litros. A continuación se pone la pasta diluida bajo agitación durante 1 min, y se toma una muestra de aproximadamente 500 ml de suspensión, que se pone en una probeta.

Se añade el almidón a esta suspensión. Después de agitación durante 30 segundos se añade, según el caso, la sílice A o la sílice B, y se agita de nuevo durante 30 segundos.

Se vierte el contenido de la probeta en el recipiente de la tiradora de hojas de prueba. Se mezcla por burbujeo, y después se fabrica la hoja de prueba haciendo vacío.

La hoja de prueba se recupera a continuación sobre un soporte de cartón, y después se pone en un secador a vacío. Luego se pesa la hoja de prueba, y se reajusta eventualmente el volumen muestreado para obtener un gramaje de 60 g/m².

ii) Resultados

Retención de carga (% con relación a la tasa de cargas inicial).

Tasa de carga de Calopake F	Formulación A	Formulación B	Formulación C
10 partes	82	81	59
25 partes	73	75	57

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de papel por formación y secado de una pasta de papel acuosa que contiene pasta
 5 celulósica y cargas minerales, en el que se incorpora en la pasta primaria, antes de la formación de la hoja, un sistema de retención que comprende:

- (i) un polímero catiónico elegido entre un almidón catiónico, un galactomanano catiónico y/o sus mezclas,
- 10 (ii) y sílice,

caracterizado porque dicha sílice es una suspensión de sílice precipitada, constituida por la torta de filtración resultante de la reacción de precipitación.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la suspensión acuosa de sílice precipitada
 15 tiene un contenido en materia seca comprendido entre 10 y 40% en peso, una viscosidad inferior a $4 \cdot 10^{-2}$ Pa.s para un cizallamiento de 50 s^{-1} , y la cantidad de sílice contenida en el sobrenadante obtenido después de la centrifugación de dicha suspensión a 7.500 revoluciones por minuto durante 30 minutos, representa más de 50% del peso de la sílice contenida en la suspensión.

3. Procedimiento de fabricación de papel conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **carac-**
 20 **terizado** porque el polímero catiónico es un galactomanano que contiene al menos dos grupos hidroxílicos vecinales.

4. Procedimiento de fabricación de papel conforme a la reivindicación precedente, **caracterizado** porque el galac-
 25 tomanano tiene un grado de sustitución de al menos 0,01, y preferiblemente, de al menos 0,05, y pudiendo llegar hasta 1,0.

5. Procedimiento de fabricación de papel conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado**
 30 porque el polímero catiónico es un almidón catiónico que tiene un grado de sustitución comprendido entre aproxima-
 damente 0,1 y 0,05, y preferiblemente, entre aproximadamente 0,02 y 0,04.

6. Procedimiento de fabricación de papel conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **carac-**
 35 **terizado** porque las cargas minerales se eligen entre el grupo constituido por caolín, arcilla, yeso, carbonato cálcico, óxido de titanio, sílice, y sus mezclas.

7. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el pH de
 la pasta primaria se mantiene entre 5 y 9.

8. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la cantidad
 40 de sólidos en el sistema de retención es de 0,02 a 50% en peso, con relación al peso de la pasta primaria.

9. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la relación
 de polímero catiónico/sílice precipitada debe estar comprendida entre 1 y 10 en peso, y preferiblemente, esta relación
 45 está comprendida entre 2 y 6, dependiendo del grado de sustitución de la sílice precipitada y del polímero catiónico.

10. Procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el sistema
 de retención, a base de sílice precipitada y de polímero catiónico, se forma *in situ* en la pasta de papel.

11. Procedimiento de fabricación de papel conforme a la reivindicación precedente, **caracterizado** porque la for-
 50 mación *in situ* del sistema de retención se lleva a cabo por adición en un primer tiempo del polímero catiónico en
 forma de una disolución acuosa, y adición en un segundo tiempo, a la pasta de papel, de la disolución acuosa de sílice
 precipitada en una cuba de mezclamiento o en un punto del dispositivo donde exista una agitación apropiada.

12. Papel susceptible de obtenerse a partir del procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones
 55 precedentes.

13. Utilización del papel conforme a la reivindicación 12 como papel estratificado, papel de impresión y de escri-
 tura, o papel para envolver.

60 14. Utilización del papel conforme a la reivindicación 13 como papel de impresión y escritura.