

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 845 552**

51 Int. Cl.:

D21C 3/02 (2006.01)

D21C 3/22 (2006.01)

D21C 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2018 PCT/EP2018/050472**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2018 WO18130528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2018 E 18701117 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2020 EP 3568519**

54 Título: **Inhibición de la sedimentación en la fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato (digestión de Kraft)**

30 Prioridad:

12.01.2017 DE 102017200430

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2021

73 Titular/es:

**CHT GERMANY GMBH (100.0%)
Bismarckstraße 102
72072 Tübingen, DE**

72 Inventor/es:

**HORRER, BERND y
HELD-BELLER, SILVIA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 845 552 T3

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

DESCRIPCIÓN

Inhibición de la sedimentación en la fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato (digestión de Kraft)

5 La presente invención se refiere al uso de polímeros de peine como inhibidores de deposición en la fabricación de celulosa, de acuerdo con el procedimiento de sulfato (digestión de Kraft).

10 El procedimiento más importante y más frecuentemente aplicado para la fabricación de celulosa es el procedimiento de sulfato o de Kraft. En 1884, C. F. Dahl registró un procedimiento con uso de sulfuro de sodio o sulfato de sodio, para obtener la patente. El sulfato de celulosa surgido al respecto es preferido debido a su gran resistencia, en particular para papeles que reciben fuertes cargas mecánicas, "papeles Kraft", y por ello se denomina también como celulosa Kraft.

La base del procedimiento es la solubilidad parcial de la lignina en soluciones calientes. El procedimiento alcalino usa lejías de cocción, que contienen hidróxido de sodio, sulfuro de sodio, sulfato de sodio y carbonato de sodio. Los chips de madera son tratados en recipientes a presión por tres a seis horas a presión elevada (0,7 a 1,0 MPa) y una temperatura de 140 a 170 °C.

15 El sulfuro de sodio incrementa por un lado la deslignificación, con ello se escinde la lignina mediante un ataque nucleofílico del anión sulfuro y pasa a la denominada lejía negra (lignina soluble en álcali), y por otro lado se incrementan las longitudes de la fibra. Aparte de la lignina, en la región fuertemente alcalina se degradan también hidratos de carbono. Las lejías que contienen polisulfuro estabilizan las poliosas. El papel de pulpa Kraft es resistente al desgarre, resistente a la ruptura y resistente a la tracción. Son ventajas del procedimiento de sulfato una buena
20 impregnación de los chips de madera en la solución alcalina, y con ello tiempos de cocción más cortos. Pueden usarse prácticamente todas las maderas. Las celulosas de sulfato contienen aún grandes cantidades de poliosas y son más oscuras que las celulosas de sulfito. No exhiben un contenido suficientemente alto de α -celulosas para la fabricación de derivados de celulosa. Las lejías residuales que tienen lignina que surgen en el procedimiento del sulfato son concentradas e incineradas, de modo que puede cubrirse el requerimiento de energía de la totalidad del procedimiento.
25 Como productos secundarios valiosos surgen esencia de trementina y aproximadamente 30 a 35 kg de aceite de sebo por 1.000 kg de celulosa.

30 Durante el procedimiento de cocción se disuelven iones calcio de la madera. Éstos reaccionan con el carbonato de sodio presente en la lejía de cocción, hasta dar el carbonato de calcio difícilmente soluble. El carbonato de calcio que se forma se deposita dentro del lejiador, en las tuberías, intercambiadores de calor, etc. Por ello se reduce el flujo a través del lejiador, la cantidad efectiva de lejía así como la transferencia de calor. Finalmente, la instalación tiene que ser apagada y limpiada, ya después de corto tiempo. Para prolongar estos intervalos de limpieza, al proceso de cocción se añaden inhibidores de deposición de carbonato de calcio.

35 Estos inhibidores de deposición son descritos en una multiplicidad de patentes y publicaciones. Los documentos WO 02/098802 A1 y WO 02/98803 A1 de la compañía Solutia Inc dan una buena vista general sobre inhibidores de deposición de carbonato de calcio en base a ácido fosfónico.

Aparte de ello, se publicó también una multiplicidad de patentes de polímero en base a acrilato. De este modo, el documento JPH 1025684 (A) describe un terpolímero en base a ácido maleico, ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico (AMPS) con un peso molecular de 500 a 20.000 g/mol.

40 El documento US 5.409.571 A divulga un copolímero en base a ácido maleico y ácido acrílico, el cual fue polimerizado bajo adición de hipofosfito. El peso molecular es de 500 a 10.000 g/mol.

El uso de ácido poliitacónico en mezcla con ácidos fosfónicos es conocido a partir del documento JP 2011-052358 (A). Para "inhibidor 1 de incrustación" se mezclan ácido poliitacónico y ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP).

45 A partir del documento JP 2014-147911 (A) se conoce una mezcla de dos polímeros de ácido poliitacónico con diferentes pesos moleculares. El polímero A tiene un peso molecular de 500 a 15.000 g/mol y el polímero B tiene un peso molecular de 15.000 a 40.000 g/mol.

El documento WO 00/12436 A reivindica un copolímero de 1,2-dihidroxi-3-buteno, y otro comonomero del grupo de ácido maleico, ácido acrílico, acrilamida, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido estirenosulfónico, N-tert.-butilacrilamida, butoximetilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y sales de ellos.

50 Las divulgaciones citadas están dedicadas exclusivamente a la inhibición de deposiciones de carbonato de calcio inorgánico.

Si para la fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento de sulfato se usan maderas duras ricas en resina, como por ejemplo abedul, se presentan otros problemas. La resina presente conduce a deposiciones adherentes, denominadas "alquitrán" o "pegajosas", que durante el proceso de fabricación pueden conducir a una elevación de

las sustancias químicas de blanqueo o a problemas en la máquina para fabricar papel. Para eliminar estas sustancias adherentes del proceso, ya durante el proceso de cocción se añaden agentes de dispersión de resina.

El documento WO 2010/019425 A1 da una buena vista general en el estado citado de la técnica, sobre cuáles sustancias pueden ser usadas como agentes de dispersión de resina.

- 5 El registro en sí mismo reivindica una mezcla de aceite de triglicéridos o alquilésteres de triglicéridos con tensioactivos en base a polialquilenglicol y/o resina, jabones de resina, aceite de sebo, jabones de aceite de sebo y derivados de los mismos.

10 El documento WO 2008/057492 A2 describe un copolímero de vinilalcohol y vinilacetato así como hidroxietilcelulosa modificada de modo hidrófobo, como supresor de adhesividad. Además, se mencionan enzimas que catalizan la hidrólisis de resina.

El documento WO 2004/057101 A1 divulga una mezcla de ácidos grasos y ácidos de resina, como agente dispersante efectivo frente a sustancias que pueden ser extraídas.

Las divulgaciones citadas se ocupan exclusivamente de la inhibición de deposiciones de resina orgánica.

- 15 A partir de la práctica se sabe que mediante el uso de, por ejemplo, aceite de sebo, mejora claramente concretamente el problema de la resina en el proceso de cocción, aunque por ello se eleva significativamente la tendencia a las deposiciones inorgánicas. La tendencia aumenta con la concentración de calcio presente en la lejía de cocción. Cuanto más alta es la concentración de calcio, tanto mayor es la tendencia a que ocurran deposiciones de carbonato de calcio.

20 Además, por la adición de aceite de sebo ocurre aún un segundo efecto negativo. La acción de los inhibidores de deposición efectivos hasta, es reducida por el aceite de sebo añadido. Una elevación de las cantidades de dosificación ya no es suficiente en sí misma en estos casos. Ocurren deposiciones masivas en el lejador, tuberías e intercambiador de calor.

A partir del estado de la técnica se conoce un trabajo, que ha hecho su tarea en relación con los efectos negativos de agentes de dispersión de resina, sobre la tendencia a la deposición de carbonato de calcio.

- 25 El documento EP 2 020 422 A1 divulga polímeros emulsificantes y el uso de estos polímeros para la emulsificación estable de aditivos hidrófobos, en agentes acuosos de licuefacción de hormigón. Los polímeros son obtenibles mediante copolimerización de por lo menos un monómero con insaturación etilénica, que comprende grupos iónicos, con por lo menos un monómero con insaturación etilénica que exhibe grupos oxialquilenos hidrofílicos, y por lo menos un monómero con insaturación etilénica que exhibe vinilaromáticos y por lo menos un monómero hidrófobo con insaturación etilénica.

- 30 A partir del documento DE 10 2013 207778 A1 se conoce el uso de polímeros de peine en agentes de lavado y detergentes, en particular para el acabado de textiles, y los agentes correspondientes. Los polímeros de peine usados son obtenibles mediante A) una polimerización por radicales de monómeros con una insaturación etilénica de un grupo A1) de ácidos con una insaturación etilénica y sus sales y un grupo A2) de poliéteres con una insaturación etilénica y/o un grupo A3) de ácidos con una insaturación etilénica, que previamente fueron esterificados con óxidos de polialquilenos bloqueados de modo terminal hidrófobo en un lado, o mediante B) una reacción de análogo de polímero mediante esterificación y/o formación de amida de un grupo B1) de ácidos policarboxílicos y sus sales con un grupo B2) de monohidroxipoliéteres y/o un grupo B3) de compuestos de monoamina.

- 40 Por ello, el objetivo de la presente invención consiste en prevenir de manera eficaz la influencia negativa de los inhibidores de deposición de CaCO_3 , mediante agentes de dispersión de resina durante el proceso de cocción Kraft. De acuerdo con la invención, deberían prepararse polímeros que inhiben de manera efectiva las deposiciones de CaCO_3 durante el proceso de cocción, cuando se trabaja con adición de agentes de dispersión de resina en base a ácidos carboxílicos orgánicos.

- 45 De modo sorprendente se encontró que los polímeros de peine con cadenas laterales de poliéter reducen de manera significativa la tendencia a la deposición de carbonato de calcio durante la cocción de celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato. Si a un proceso de cocción, que es ejecutado con agente de dispersión de resina y un inhibidor estándar de deposición de CaCO_3 , se añade un polímero de peine, entonces ocurre una reducción significativa de deposiciones de CaCO_3 .

- 50 Los polímeros de peine usados de acuerdo con la invención pueden ser obtenidos mediante una polimerización por radicales de monómeros con una insaturación etilénica del grupo A1) de ácidos con una insaturación etilénica y sus sales y del grupo A2) de poliéteres con una insaturación etilénica.

Por ello, es objetivo de la invención el uso de polímeros de peine, obtenibles mediante una polimerización por radicales de monómeros con una insaturación etilénica

del grupo A1) de ácidos con una insaturación etilénica o sus sales

y del grupo A2) de poliéteres con una insaturación etilénica

como inhibidores de deposición en la fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento de sulfato (digestión Kraft).

5 En el estado de la técnica no se menciona el efecto o la influencia de la inhibición de deposición de carbonato de calcio. El efecto o influencia de la acción inhibitoria de deposición, por la adición de agentes de dispersión de resina en base a aceite de sebo, tampoco son abordados en el estado de la técnica.

La preparación de los polímeros de peine usados de acuerdo con la invención mediante polimerización por radicales, es conocida por los expertos y puede ser ejecutada siguiendo al documento europeo EP 0 537 870 A. A este respecto se hace referencia en toda extensión, en esta publicación.

10 Son ejemplos de los monómeros del grupo A1, de los ácidos con una insaturación etilénica y sus sales, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico. Los monómeros del grupo A1 pueden ser usados individualmente o como mezcla de diferentes monómeros. Preferentemente se usan ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico en una cantidad de 5 a 95 %
15 en peso referida al polímero, en particular preferentemente se usan ácido acrílico o ácido maleico con una cantidad 10 a 90 % en peso referida al polímero.

20 Son ejemplos de los monómeros del grupo A2, de los poliéteres con una insaturación etilénica, polietilenglicolmonoaliléter, polipropilenglicolmonoaliléter y polietilen-polipropilenmonoaliléter; estos son obtenibles comercialmente por ejemplo de la compañía Clariant bajo la serie de productos Polyglykol® A, de la compañía BASF bajo la serie de productos Pluriol® A ... R o de la compañía NOF Corporation bajo la serie de productos Uniox®, Unisafe® y Unilube®. Otros ejemplos son polietilenglicolmonoviniléter (serie de productos de la compañía Clariant: Polyglycol® R), isopreniletoxilatos (serie de productos de la compañía BASF: Pluriol® A ... I) y viniloxibutiletoxilatos (serie de productos de la compañía BASF: Pluriol® A ... V).

25 Los monómeros del grupo A2 pueden terminar en OH o tener un cierre del grupo terminal. Los monómeros pueden ser usados individualmente o como mezcla de diferentes monómeros. Preferentemente se usa polialquilglicolmonoaliléter en una cantidad de 2 a 25 % en peso referida al polímero, en particular preferentemente se usan polietilenglicolmonoaliléter y polietilen-polipropilenmonoaliléter con una cantidad de 5 a 20 % en peso referida al polímero.

30 El uso de acuerdo con la invención puede ocurrir en el marco de una fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento de sulfato, en un proceso continuo o discontinuo, de modo que se añade separadamente el polímero de peine a una lejía de cocción, o se incorpora el polímero de peine como componente del inhibidor de deposición de CaCO_3 o del agente de dispersión de resina, en la lejía de cocción. Por ello, es otro objetivo de la divulgación un inhibidor de deposición de CaCO_3 , el cual contiene un polímero de peine de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida de la invención, se usa un polímero de peine de acuerdo con la invención en un inhibidor de
35 deposición, en el que el inhibidor de deposición para la fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento de sulfato (digestión Kraft) comprende 0,1 a 30 % en peso, en particular 0,5 a 25 % en peso de polímeros de peine, obtenibles mediante una polimerización por radicales de monómeros con una insaturación etilénica de

un grupo A1) de ácidos con una insaturación etilénica y sus sales y

el grupo A2) de poliéteres con una insaturación etilénica.

40 Los inhibidores de deposición de CaCO_3 y agentes de dispersión de resina, que contienen el polímero de peine de acuerdo con la invención que va a ser usado, pueden contener todos los otros componentes usuales de tales agentes, que no interactúan de manera indeseada con estos.

45 En una forma de realización preferida, un inhibidor tal de deposición de CaCO_3 contiene polímeros como mono-, co- y terpolímeros en base a ácidos con una insaturación etilénica y sus sales, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico, acrilamida, N-tert.-butilacrilamida, butoximetilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida.

50 Otro objetivo de la invención es el uso de polímeros de peine, obtenibles mediante una polimerización por radicales de monómeros con una insaturación etilénica de un grupo A1) de ácidos con una insaturación etilénica y sus sales y del grupo A2) de poliéteres con una insaturación etilénica, para el lavado de celulosa de acuerdo con el proceso de cocción de sulfato.

Los siguientes ejemplos aclaran las ventajas de los polímeros de peine usados

Ejemplos de realización:

1. Preparación de polímeros de peine

Ejemplo de síntesis (polimerización por radicales):

5 En un matraz de 2 litros, de cuatro cuellos, con termómetro, enfriador de reflujo y conexiones para adiciones y purga con gas inerte, se colocaron previamente 328 g de agua, 61 g (0,06 mol) de polialquilenglicol-1000-monoaliléter (Polyglycol A 31/1000, Clariant) así como 5 g de butildiglicol, como promotor de disolución. Separadamente se colocaron las siguientes mezclas: solución de monómero: 365 g (5,07 mol) de ácido acrílico en 65 g de agua. Solución 1: 10 g de persulfato de sodio en 80 g de agua. Solución 2: 26 g de hipofosfito de sodio x 1 H₂O en 60 g de agua. Se calentó la carga a 90 °C. A esta temperatura se dosificaron las soluciones citadas anteriormente, mediante adiciones separadas con un flujo constante de masa durante 3 horas (monómero- y solución 2) y durante 3,5 h (solución 1). Una vez terminada la adición, se dejó reaccionar adicionalmente por 1 hora a 90 °C. Se obtuvo una solución acuosa de polímero clara, incolora con un contenido de sólidos de 46 % en peso.

De manera análoga se prepararon los polímeros de peine citados en la tabla 1.

Tabla 1:

Polímero de peine	Poliéter con una insaturación etilénica	Cantidad [g]	Ácido con una insaturación etilénica	Cantidad [g]
KP-1	Polyglycol® A 31/1000	61	Ácido acrílico	365
KP-2	Polyglycol ® A 11/1800	61	Ácido acrílico	365
KP-3	Polyglycol ® A 10 R	61	Ácido acrílico	365
KP-4	Polyglycol ® A 1100	61	Ácido acrílico	365

2. Aplicación de polímeros de peine

15 Ejemplo de aplicación: (cocción de celulosa de acuerdo con el procedimiento de sulfato)

Las relaciones durante la cocción de celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato fueron simuladas con el siguiente procedimiento de laboratorio. En vasos Labomat de 200 ml de la compañía Mathis AG, que están equipados con una unidad de adición (cierre con septum), se colocaron previamente en cada caso 100 ml de una lejía blanca sintética con la siguiente composición:

20 30,0 g/l de hidróxido de sodio 100%

11,0 g/l de sulfuro de sodio

7,5 g/l de carbonato de sodio

2,0 g/l de sulfato de sodio

La solución fue preparada con agua desmineralizada.

25 A los 100 ml de lejía blanca se añaden cantidades variables de inhibidor de deposición y 100 mg de aceite de sebo (de un molino de pulpa) y se cierran los vasos.

30 En el Labomat de la compañía Mathis AG se calentó a 140 °C el contenido de los vasos y se mantuvo a esta temperatura por 60 minutos. Después de 60 minutos, con una jeringa adecuada, a través del septum se dosificaron 8 ml de una solución de 0,25 mol/l de CaCl₂. Eso correspondía en una primera aproximación a una concentración de 800 mg/l de iones Ca²⁺ en la solución.

Se mantuvieron los 140 °C por otros 30 minutos. A continuación se enfrió el contenido del vaso a 80 °C, se abrió el vaso y se separó por filtración la solución caliente a través de filtro negro.

La evaluación ocurrió sobre la facilidad de filtración, la apariencia del filtrado y la apariencia de las deposiciones sobre el filtro.

35 Criterios de evaluación:

a) Velocidad de filtración

▪ rápida	< 20 seg	-
▪ Lenta	20 - 30 seg	+
▪ Muy lenta	> 30 seg	++

b) Apariencia del filtrado

- claro
- turbio

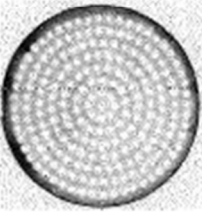
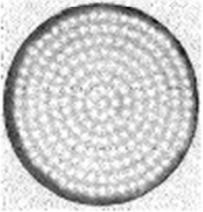
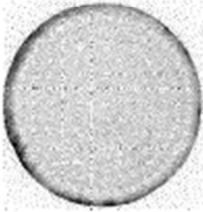
5 ▪ fuertemente turbio

c) apariencia de la deposición sobre el filtro


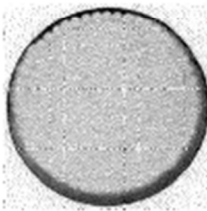
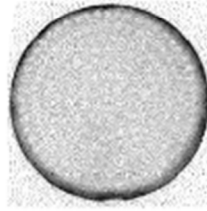
- 1 = Filtro negro sin deposiciones
- 2 = Filtro negro con pocas deposiciones
- 3 = Deposiciones cristalinas, comparable con el valor blanco
- 4 = Deposiciones cristalinas, pocas en comparación con el valor blanco
- 5 = Deposiciones cristalinas y amorfas
- 6 = Deposiciones amorfas

Se estimó como buen efecto inhibitor de la deposición una velocidad de filtración lenta (> 30 seg), un filtrado turbio así como deposiciones amorfas sobre el filtrado.

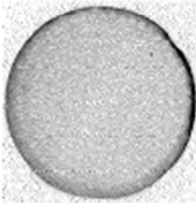
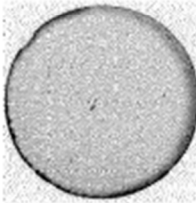
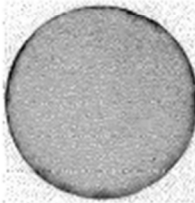
10 3. Resultados de la prueba técnica de aplicación

Ensayo Nr.:	Denominación	Filtro	Velocidad de filtración [seg]	Apariencia del filtrado	Apariencia de las deposiciones
1	800 ppm de calcio		-	Claro	Deposiciones cristalinas
	Sin aceite de tall				
	Sin polímero				
2	800 ppm de calcio		-	Claro	Deposiciones cristalinas
	Sin aceite de tall				
	20 mg de polímero estándar				
3	800 ppm de calcio		-	Claro	Deposiciones cristalinas
	Sin aceite de tall				
	30 mg de polímero estándar				

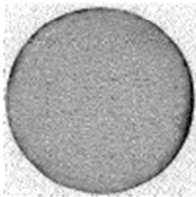
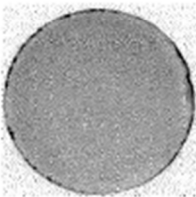
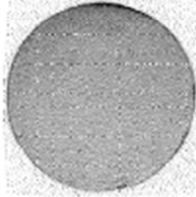
(continuación)

Ensayo Nr.:	Denominación	Filtro	Velocidad de filtración [seg]	Apariencia del filtrado	Apariencia de las deposiciones
4	800 ppm de calcio		++	Claro	Deposiciones amorfas
	Sin aceite de tall				
	40 mg de polímero estándar				
5	800 ppm de calcio		-	Claro	Deposiciones cristalinas y amorfas
	100 mg de aceite de tall				
	Sin polímero				
6	800 ppm de calcio		-	Claro	Deposiciones cristalinas
	100 mg de aceite de tall				
	40 mg de polímero estándar				

(continuación)

Ensayo Nr.:	Denominación	Filtro	Velocidad de filtración [seg]	Apariencia del filtrado	Apariencia de las deposiciones
7	800 ppm de calcio		-	Claro	Deposiciones cristalinas
	100 mg de aceite de tall				
	50 mg de polímero estándar				
8	800 ppm de calcio		+	Claro	Deposiciones cristalinas y amorfas
	100 mg de aceite de tall				
	60 mg de polímero estándar				
9	800 ppm de calcio		++	Ligeramente turbio	Deposiciones amorfas
	100 mg de aceite de tall				
	30 mg de polímero estándar				
	10 mg KP-1				

(continuación)

Ensayo Nr.:	Denominación	Filtro	Velocidad de filtración [seg]	Apariencia del filtrado	Apariencia de las deposiciones
10	800 ppm de calcio		++	Turbio	Deposiciones amorfas
	100 mg de aceite de tall				
	30 mg de polímero estándar				
	10 mg KP-2				
11	800 ppm de calcio		++	Turbio	Deposiciones amorfas
	100 mg de aceite de tall				
	30 mg de polímero estándar				
	10 mg de KP-3				
12	800 ppm de calcio		++	Turbio	Deposiciones amorfas
	100 mg de aceite de tall				
	30 mg de polímero estándar				
	10 mg KP-4				

Polímero estándar = copolímero de ácido acrílico / ácido maleico, que es usado en la práctica como inhibidor de deposición en la cocción de celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato.

Discusión de los resultados:

Los ensayos de los números 1 a 4 muestran resultados sin la adición de aceite de sebo.

- 5 El ensayo Nr. 1 muestra claramente cuáles deposiciones cristalinas masivas pueden surgir bajo las condiciones de una cocción de celulosa, cuando no se usa inhibidor de deposición. Por la estructura cristalina gruesa ocurre una separación por filtración completa y rápida de las deposiciones, el filtrado es claro. En los ensayos Nr. 2 a Nr. 4 se añadieron diferentes concentraciones de inhibidores de deposición. Para las cantidades de uso de 20 y 30 mg (ensayos Nr. 2 y 3) la influencia en los parámetros de la prueba es sólo no esencial. Surgen además estructuras
10 principalmente cristalinas gruesas, que conducen a una rápida y completa separación por filtración. Desde una concentración de 40 mg cambian los resultados de manera abrupta. La estructura del cristal cambia desde cristalina gruesa hasta fina amorfa. Los poros del material de filtro son rápidamente obturados y ocurre una significativa reducción de la velocidad de filtración. A partir de las experiencias de allí, es necesario el mecanismo de modificación de cristal, para impedir en la práctica de manera eficaz las deposiciones de CaCO₃ durante la cocción de la celulosa.
- 15 El ensayo Nr. 5 muestra la repercusión de aceite de sebo sobre las deposiciones que surgen. En comparación con el ensayo Nr. 1, las deposiciones sobre el filtro han incrementado evidentemente. El ensayo Nr. 6 divulga ahora la problemática total conocida desde la práctica, de que los polímeros estándar fallan por el uso de aceite de sebo y ya no son suficientemente eficaces. Si el polímero estándar en el ensayo Nr. 4 pudiera aun modificar efectivamente las deposiciones que surgen, falla completamente en el ensayo Nr. 6. Una elevación de la cantidad de uso (ensayo Nr. 7
20 y 8) mejora incluso la situación ligeramente, sin embargo se está lejos de un efecto suficiente.

Los ensayos Nr. 9 a 12 muestra el efecto sobresaliente de los polímeros de peine usados de acuerdo con la invención. En todos los ensayos se muestran deposiciones finas amorfas, ninguna cristalina, sobre el papel de filtro. La velocidad de filtración se ha elevado significativamente y las deposiciones podrían estar dispersas incluso tan finamente divididas, que ocurre una turbidez en el filtrado. Otro efecto positivo es la cantidad de polímero usada. Mediante el uso
25 de los polímeros de peine podría incluso reducirse la cantidad de uso de polímero estándar.

REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros de peine, obtenibles mediante polimerización por radicales de monómeros con una insaturación monoetilénica
- 5 de un grupo A1) de ácidos con una insaturación monoetilénica y sus sales y del grupo A2) de poliéteres con una insaturación monoetilénica
- como inhibidores de la sedimentación en la fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato (digestión Kraft).
2. Uso de los polímeros de peine de acuerdo con la reivindicación 1 en un proceso continuo o discontinuo de cocción de la celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato.
- 10 3. Uso de los polímeros de peine de acuerdo con la reivindicación 1 como adición separada o como componente de un inhibidor común de la deposición de CaCO_3 o de un agente de dispersión de resina, en la lejía de cocción.
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el inhibidor de la sedimentación para la fabricación de celulosa de acuerdo con el procedimiento del sulfato (digestión Kraft) comprende del 0,1 al 30 % en peso, en particular del 0,5 al 25 % en peso de polímeros de peine, obtenibles mediante una polimerización por radicales de monómeros con una insaturación monoetilénica
- 15 de un grupo A1) de ácidos con una insaturación monoetilénica y sus sales y del grupo A2) de poliéteres con una insaturación monoetilénica.
5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el inhibidor de la sedimentación **está caracterizado porque** los componentes son elegidos de entre polímeros, como mono-, co- y terpolímeros basados en ácidos con una insaturación monoetilénica y sus sales, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilfosfónico, acrilamida, N-tert.-butilacrilamida, butoximetilacrilamida y N,N-dimetilacrilamida.
- 20 6. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que el inhibidor de la sedimentación **está caracterizado porque** contiene además ácidos fosfónicos, en particular HEDP, ATMP y/o DTPMP, ácidos fosfonopolicarboxílicos, en particular PBTC, ácidos aminopolicarboxílicos, en particular MGDA, GLDA, IDS y/o EDDS y/o ácidos hidroxicarboxílicos, en particular ácido glucónico y/o ácido cítrico.
- 25 7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el inhibidor de la sedimentación **está caracterizado porque** los componentes del agente de dispersión de resina son elegidos de entre tensioactivos no ionógenos o aniónicos, aceite de sebo, jabones de aceite de sebo, ácidos grasos y sus jabones, ácidos resínicos y sus jabones, aceites de triglicéridos y alquilésteres de triglicéridos.
- 30 8. Uso de polímeros de peine, obtenibles mediante una polimerización por radicales de monómeros con una insaturación monoetilénica
- 35 de un grupo A1) de ácidos con una insaturación monoetilénica y sus sales y del grupo A2) de poliéteres con una insaturación monoetilénica para el lavado de celulosa de acuerdo con el procedimiento de cocción del sulfato.