

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 860**

51 Int. Cl.:

**C02F 5/10** (2006.01)  
**C02F 5/12** (2006.01)  
**C02F 5/14** (2006.01)  
**D21C 3/22** (2006.01)  
**D21C 11/10** (2006.01)  
**D21C 9/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010 E 10708575 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2408721**

54 Título: **Composición para inhibir la formación de incrustaciones de sales de calcio**

30 Prioridad:

**17.03.2009 US 160876 P**  
**07.04.2009 EP 09157548**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.12.2013**

73 Titular/es:

**DEQUEST AG (100.0%)**  
**Bundesplatz 1**  
**6300 Zug, CH**

72 Inventor/es:

**VERRETT, SHELDON PHILLIP**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 432 860 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**

Composición para inhibir la formación de incrustaciones de sales de calcio

5 La presente invención se refiere a una composición y procedimientos para inhibir la formación de incrustaciones en sistemas alcalinos acuosos de procesos químicos de producción de pasta papelera. El término "incrustación", "incrustación de calcio" e "incrustación de sal de calcio", como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones presentes siempre incluirá, sin limitación, incrustaciones de sales de magnesio y de calcio, principalmente sus sales de sulfato y de carbonato y todas y cada una de las incrustaciones que consisten en sales insolubles formadas en los procedimientos descritos en el presente documento y el término "incrustar" se refiere a la formación de "incrustación", principalmente "incrustación de calcio" e "incrustación de sales de calcio" según se define anteriormente. La presente invención también se refiere a una composición y procedimientos para inhibir la formación, deposición y adherencia de depósitos de incrustaciones de sales de magnesio y de calcio en equipos de procesos químicos de producción de pasta papelera. Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones y procedimientos para inhibir la formación, deposición y adherencia de depósitos de incrustaciones de sales de magnesio y de calcio en los digestores de pasta papelera (principalmente denominados en el presente documento "digestor") y en el área de recuperación del licor negro de un proceso químico de producción de pasta papelera. Los términos "digestor de pasta papelera" y "licor negro" se describen a continuación en más detalle.

10 El papel es ampliamente usado en todo el mundo en comercios y en domicilios y tiene diversos usos. Por tanto, la fabricación de pasta papelera se lleva a cabo a gran escala industrial en todo el mundo para producir cantidades suficientes de papel. Como consecuencia de esto, es muy deseable que dichas operaciones de fabricación de pasta papelera se lleven a cabo de un modo rentable y eficaz con mínimo equipo de fabricación y mínimos periodos de eficacia reducida del equipo del procedimiento de fabricación de pasta papelera.

15 Las etapas básicas en la fabricación industrial de pasta papelera son convertir la fibra vegetal en astillas, convertir las astillas en pasta papelera en un proceso químico de producción de pasta papelera usando un digestor, opcionalmente blanquear la pasta papelera, lavar la pasta papelera y transformar la pasta papelera en papel adecuado que se pueda usar en productos de papel, tales como papel para escritura, papel para periódico y papel para documentos.

20 Normalmente, se usan varios procesos químicos de producción de pasta papelera en las operaciones para fabricar pasta papelera industrial. Los procesos químicos de producción de pasta papelera industrial con sustancias alcalinas bien conocidos incluyen los procesos Kraft (o sulfato), con sosa y con sustancias alcalinas. El proceso Kraft fabrica las fibras más fuertes de cualquier procedimiento de producción de pasta papelera y es el procedimiento de producción de pasta papelera más usado, en parte debido a su eficiente procedimiento de recuperación de las sustancias químicas cocidas. Aunque la presente invención se puede aplicar a cualquiera de los procesos químicos de producción de pasta papelera alcalinos anteriores, es particularmente útil con el proceso Kraft y como tal, el proceso Kraft se describe con más detalle a continuación.

25 Inicialmente, se recolectan los árboles adecuados, se descortezan y después se cortan para formar laminillas o astillas del tamaño adecuado. Estas astillas de madera se clasifican eliminándose las astillas grandes y pequeñas. Las astillas de madera adecuadas que quedan se cargan después en un digestor, que es un recipiente o tanque en el que se introducen las astillas y una composición acuosa de digestión y se puede diseñar para funcionar en modo continuo o discontinuo.

30 A modo de ilustración, en un digestor de tipo discontinuo, se bombean en el digestor astillas de madera y la composición de digestión que es una mezcla de "licor negro débil", el licor que queda de un cocido anterior en el digestor y un "licor blanco", generalmente una solución de hidróxido sódico y sulfuro de sodio, que está recién hecha o procedente de la planta de recuperación química. En el proceso de cocido, la lignina, que se une junto con las fibras de madera, se disuelve en el licor blanco formando pasta papelera y licor negro.

35 El digestor se sella y las astillas de madera y la composición del digestor se calientan hasta una temperatura de cocción adecuada a presión elevada. Después de un tiempo de cocción asignado a una temperatura y presión particular (factor H) en el digestor, los contenidos del digestor (pasta papelera y licor negro) se transfieren a un tanque de almacenamiento. La pasta papelera en el tanque de almacenamiento se transfiere a los lavadores de la pasta papelera cruda mientras que el líquido (licor negro formado en el digestor) es enviado al área de recuperación del licor negro, es decir evaporadores de licor negro. El licor negro se evapora hasta obtener un contenido rico en sólidos, normalmente del 60% al 80% en sólidos, usando, por ejemplo, un evaporador de efecto múltiple. Cuanto mayor es el contenido en sólidos, más difícil es bombear el licor negro y el molino de pasta papelera tendrá más problemas de incrustaciones. Una de las incrustaciones más problemáticas es la incrustación de sales de magnesio y de calcio, principalmente sus incrustaciones de carbonato que se forman en varias zonas del molino de pasta papelera, incluyendo el digestor, el área de evaporación del licor negro y el área de lavado de

la pasta papelera cruda.

La mayoría de los molinos comerciales usan evaporadores de efecto múltiple ("EEM") como los evaporadores de licor negro. Generalmente, estos evaporadores tienen una longitud que varía de cuatro a ocho efectos. Generalmente, las incrustaciones indeseables de carbonato cálcico se producen en solo uno o dos efectos.

5 Actualmente, la mayoría de los molinos no usan ningún inhibidor de incrustaciones sino que se enfrentan con el problema de las incrustaciones apagando la sección del evaporador del licor negro y eliminando las incrustaciones con ácido caliente, es decir limpieza con ácido. Esta cocción con ácido caliente afecta de forma adversa a la producción de celulosa y es un problema ya que el ácido usado es corrosivo para las tuberías y el equipo del molino.

10 La cocción de Kraft es muy alcalina, teniendo normalmente un pH de 10 a 14, más particularmente de 12 a 14. La composición del digestor contiene una gran cantidad de sulfuro de sodio que se usa como acelerante para incrementar la velocidad de deslignificación de la cocción. Esto hace que se libere la lignina en las astillas de madera y por tanto, la celulosa pasa a estar disponible como pasta papelera.

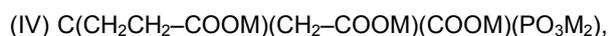
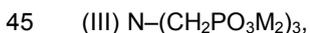
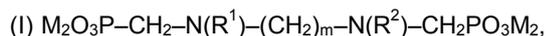
15 La combinación de las condiciones de operación en el proceso Kraft conduce a la formación y depósito de incrustaciones e incrementa la propensión a que se formen incrustaciones de carbonato cálcico, depósito y adhesión a superficies metálicas y de otro tipo con las que entra en contacto. En estas condiciones del proceso, el calcio y magnesio y cantidades minoritarias de otros iones presentes en el agua y blanqueados de la madera en el proceso Kraft pueden reaccionar con el carbonato y producir una formación de incrustaciones bastante rápida con el depósito de incrustaciones de carbonato cálcico y de magnesio. Estas incrustaciones con frecuencia se depositan en el digestor, las tuberías, los intercambiadores de calor etc., todos los cuales tienen superficies sobre las que se puede depositar y adherir el carbonato cálcico y de magnesio. Estos depósitos se acumulan con el tiempo y pueden tener como resultado apagados prematuros no deseables en etapas posteriores en la línea de fabricación de la pasta papelera para eliminar los depósitos de incrustaciones mediante lavado con ácido caliente.

25 El documento EP-A 1 408 103 desvela una composición para aplicaciones detergentes o blanqueadoras, consistiendo dicha composición en al menos un componente de fosfonato y al menos un componente que consiste en compuestos de fructano carboxilados.

El documento US-A 5.777.090 desvela el uso de compuestos de inulina, como una alternativa a compuestos de fosfonato usados en una formulación para la prevención de la formación de incrustaciones en los procedimientos industriales.

30 La Patente de EE.UU. N.º: 7.172.677 desvela que la inhibición de incrustaciones de calcio en las condiciones que se encuentran en digestores de pasta papelera se puede llevar a cabo mediante el empleo de una composición específica que se añade al digestor de un proceso químico de fabricación de pasta papelera. Dicha composición comprende al menos un fosfonato seleccionado de compuestos que tienen la fórmula (I)  $X_2NCH_2PO_3M_2$ , óxidos de amina de los fosfonatos de fórmula (I) y compuestos que tienen la fórmula (II)  $(Y)(R')(OH)C-PO_3M_2$  o mezclas de los mismos. M está seleccionado independientemente de hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio, X está seleccionado independientemente de H, R o  $-CH_2PO_3M_2$ , en el que R es un grupo alquilo o  $-NX_2$  un grupo alquilo sustituido que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, R' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 17 átomos de carbono y opcionalmente ramificado y opcionalmente insaturado e Y está seleccionado de  $-PO_3M_2$ , H o R'.

40 La Patente de EE.UU. N.º: 7.300.542 desvela un procedimiento inhibir la formación de incrustaciones de sales de calcio en procesos químicos de producción de pasta papelera alcalinos añadiendo al menos un fosfonato a un licor negro de dichos procesos químicos de producción de pasta papelera alcalinos. El fosfonato está seleccionado a partir de compuestos que tienen la fórmula



(V) óxidos de amina de los fosfonatos de fórmulas (I) y (III), o mezclas de los mismos, en las que M está seleccionado de forma independiente de hidrógeno, metal alcalino, metal alcalino-térreo o amoníaco, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> están seleccionados independientemente de  $-CH_2PO_3M_2$  o  $-(CH_2)_n-N-(CH_2PO_3M_2)_2$ , m es 2 o 3, n es 2 o 3 y R<sup>3</sup> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 17 átomos de carbono y R<sup>3</sup> está opcionalmente ramificado y opcionalmente insaturado.

Ambas patentes estadounidenses reseñan la eficacia de organo-fosfonatos como anti-incrustantes de sales de

calcio en el digestor Kraft y los evaporadores de licor negro Kraft. Ambas patentes indican que según las condiciones alcalinas extremas del proceso químico de producción de pasta papelera, los organo-fosfonatos específicos y mezclas de los mismos pueden evitar la formación de incrustaciones de sales de calcio. Los resultados indican, además, que el rendimiento óptimo de estos productos se sitúa dentro de un intervalo de umbral bastante bajo de la concentración de los productos empleados que difiere para cada producto. Muchos de estos productos indican rendimiento equilibrado alrededor de 100 ppm e incluso menos para otros. El uso de mayores concentraciones de dichos productos no lleva a una inhibición de carbonato de calcio mejorada. Esta es la razón por la que la tecnología propuesta por estas referencias de la técnica anterior deja espacio para la mejora.

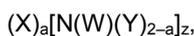
Por lo tanto, es muy deseable disponer de procedimientos y composiciones potenciados para inhibir la formación, depósito y adherencia de incrustaciones en superficies metálicas, particularmente en equipos de procesamiento químico de producción de pasta papelera comerciales.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición para usar en un proceso químico de producción de pasta papelera para inhibir la formación, depósito y adherencia de incrustación de sales de calcio en superficies metálicas y de otro tipo en los equipos, recipientes y/o tuberías de una planta de proceso químico de producción de pasta papelera. Es aún otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para inhibir la formación, depósito y la adherencia de incrustaciones de sales de calcio a las superficies de los equipos, recipientes y/o las tuberías de una planta de proceso químico de producción de pasta papelera. Es todavía un objeto adicional de la presente invención encontrar productos organo-fosfonatos que mejoren los efectos con respecto a la inhibición de la formación de incrustaciones de sales de calcio, especialmente la inhibición de la precipitación de carbonato de calcio.

Estos y otros objetos se consiguen por medio de la invención que se describe en más detalle no limitante más adelante.

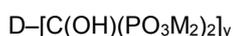
Estos objetos se consiguen por medio del procedimiento para la inhibición de la formación de incrustaciones de sales de calcio en el proceso químico de producción de pasta papelera que comprende la adición de una cantidad inhibidora de incrustaciones eficaz de una composición que consiste en al menos un componente fosfonato (I) seleccionado de uno de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv) y al menos un componente (II) que consiste en un compuesto fructano carboxilado a la mezcla acuosa alcalina en el digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera o al licor negro de un proceso químico de producción de pasta papelera,

en el que el compuesto (i) es al menos un ácido aminoalquilen fosfónico, o su correspondiente sal de aminoalquilen fosfonato, seleccionado de compuestos que tienen la fórmula general



en la que X está seleccionado de radicales hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>200.000</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>50.000</sub>, lo más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2.000</sub>, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (cuyos radicales y/o grupos están) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>G y SG; ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; [V-N(K)]<sub>n</sub>-K; [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V o [VO]<sub>x</sub>-V; en los que V es un radical hidrocarburo C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con uno o más grupos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (cuyos radicales y/o grupos pueden estar) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R' o SR'; en los que R' es un radical hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineal, ramificado, cíclico o aromático, en el que G está seleccionado entre radicales hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>200.000</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>50.000</sub>, más preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>2.000</sub>, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (cuyos radicales y/o cuyos grupos pueden estar) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR', SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>R' y SR'; ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; [V-N(K)]<sub>n</sub>-K; [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V o [V-O]<sub>x</sub>-V; en el que Y es ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, [V-N(K)]<sub>n</sub>-K o [V-N(K)]<sub>n</sub>-V y x es un número entero de 1-50.000; z es de 0-200.000, por el que z es igual o menor que el número de átomos de carbono en X y a es 0 o 1, n es un número entero de 0 a 50.000; z = 1 cuando a = 0 y X es [V-N(K)]<sub>n</sub>-K o [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V cuando z = 0 y a = 1; Z es una cadena alquileno C<sub>1-6</sub>; M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, preferentemente de sodio, potasio y aminas protonadas; W está seleccionado de H, X y ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; K es ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> o H por lo que K es ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> cuando z = 0 y a = 1 o cuando W es H o X; a condición de que el ácido aminoalquilen fosfónico (y su correspondiente aminoalquilen fosfonato) contenga, al menos, dos grupos de ácido fosfónico (o de aminoalquilen fosfonato correspondiente),

en la que el compuesto (ii) es al menos un ácido fosfónico (no-amino) alquileno, o el fosfonato de alquileno (no-amino) correspondiente, que tiene la fórmula:



en la que D está seleccionado de una cadena de hidrocarburo C<sub>1-100</sub> lineal, ramificada, cíclica o aromática,

opcionalmente sustituida con un grupo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático (pudiendo estar dicha cadena y/o grupo) opcionalmente sustituido con restos  $SO_3H$ ,  $SO_3J$ ,  $COOJ$ ,  $OJ$  y  $SJ$ ; o  $[V-O]_x-V$  en el que V es un radical hidrocarburo  $C_{2-C_{50}}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $C_{1-C_{12}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (estando dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con restos  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$ ,  $COOR'$ ,  $OR'$  o  $-SR'$  en el que J está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{1-C_{100}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_{1-C_{12}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (pudiendo estar dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$ ,  $COOR'$ ,  $OR'$  o  $SR'$ , en los que R' es una cadena de hidrocarburo  $C_{1-C_{12}}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática y x es un número entero de 1–50.000; y es un número entero desde 1 hasta 50 por lo que y es igual o más pequeño que el número de átomos de carbono en D; y M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, preferentemente de sodio, potasio y aminas protonadas,

en el que el compuesto (iii) es al menos un ácido fosfónico (no-amino) alquileo, o su fosfonato correspondiente, seleccionado a partir de ácidos fosfono-alcano-policarboxílicos y sus sales correspondientes en base a iones alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, preferiblemente sodio, potasio y aminas protonadas, en los que el resto alcano es una cadena de hidrocarburo  $C_{3-20}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática y en la que la relación molar de radical de ácido fosfónico a radical de ácido carboxílico está en el intervalo de 2:3 a 1:7,

en el que el compuesto (IV) está seleccionado de cadenas de hidrocarburo lineales o ramificadas que tienen de 6 a 2.000.000 de átomos de carbono que contienen grupos sustituidos con  $ZPO_3M_2$ , y/o  $-EN(W)(Y)$ , con respecto a la cadena de hidrocarburo, ya sea en posiciones terminales o ramificadas en las que la relación molar de los sustituyentes del ácido aminoalquilen fosfónico al número de átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo está en el intervalo de 2:1 a 1:40 por lo que al menos el 30% de las funcionalidades  $NH/NH_2$  disponibles se han convertido en el ácido aminoalquilen fosfónico correspondiente y/o en los grupos sustituidos  $-E-N(W)(Y)$  y en la que el resto alquileo está seleccionado de  $C_{1-6}$ ; en la que E está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{1-C_{2.000}}$ , preferiblemente  $C_{1-C_{500}}$ , más preferiblemente  $C_{1-C_{200}}$ , lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_{1-C_{12}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (pudiendo estar dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con  $OH$ ,  $COOH$ ,  $COOL$ ,  $F$ ,  $Br$ ,  $Cl$ ,  $I$ ,  $OL$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3L$  y restos  $SL$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$  en la que V es un radical hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (estando dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con restos  $OH$ ,  $COOH$ ,  $COOR'$ ,  $F$ ,  $Br$ ,  $Cl$ ,  $I$ ,  $OR'$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o  $SR'$  en los que R' es un radical hidrocarburo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, en los que L está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{1-C_{2.000}}$ , preferiblemente  $C_{1-C_{500}}$ , más preferiblemente  $C_{1-C_{200}}$ , lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_{1-C_{12}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (pudiendo estar dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con restos  $OH$ ,  $COOH$ ,  $COOR'$ ,  $F$ ,  $Br$ ,  $Cl$ ,  $I$ ,  $OR'$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  y  $SR'$ ;  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en el que Y es  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(K)]_n-V$  y x es un número entero de 1–50.000; n es un número entero de 0 a 50.000; M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, preferentemente de sodio, potasio y aminas protonadas; W está seleccionado de H, E y  $ZPO_3M_2$ ; preferentemente W es  $ZPO_3M_2$ ; K es  $ZPO_3M_2$  o H en el que K es  $ZPO_3M_2$  cuando W es H o E, a condición de que el ácido aminoalquilen fosfónico (y su aminoalquilen fosfonato correspondiente) contiene, al menos, dos grupos de ácido fosfónico (o grupos aminoalquilen fosfonato correspondientes),

en el que el componente adicional (II) consiste en un componente fructano carboxilado y está seleccionado del grupo (a) carboxialquilfructano, preferiblemente carboxialquilinulina, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, (b) dicarboxifrufructano, preferiblemente dicarboxiinulina, que tiene un grado de oxidación (DO) del 10% al 100%, preferiblemente del 20% al 90%, expresado como un porcentaje molar de unidades de monosacáridos convertidos en los análogos dicarboxi correspondientes, (c) 6-carboxifrufructano, preferiblemente 6-carboxiinulina, y/o (d) ácido policarboxílico fructano, preferiblemente ácido policarboxílico inulina, que tiene un grado de carboxialquilación o carboxiacilación de 0,2 a 3,0, o (e) mezclas de los mismos, en el que la relación ponderal del/de los primer(os) componente(s) (I) al/a los segundo(s) componente(s) (II) en la composición que se añade a la mezcla acuosa alcalina en el digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera o al licor negro de un proceso químico de producción de pasta papelera está en el intervalo de 20:1 a 1:6.

El objeto de la presente invención se consigue adicionalmente por medio del procedimiento para inhibir la formación de incrustaciones de sales de calcio en un sistema acuoso en un proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado usando una composición que consiste en al menos uno de dichos componentes de fosfonato (I) seleccionados de al menos uno de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv) y al menos uno de dichos componentes de fructanos carboxilados (II) que consisten en al menos uno de dichos compuestos fructano carboxilados (a), (b), (c), (d) y (e), en el que la relación ponderal del primer componente(s) (I) al segundo componente(s) (II) en la composición que se va a añadir a la mezcla acuosa alcalina en el digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera o al licor negro de un proceso químico de producción de pasta

papelera está en el intervalo de 20:1 a 1:6, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) determinar los perfiles de inhibición de incrustaciones de sales de calcio de la concentración de dicha composición y las cantidades de sus componentes que consisten en al menos uno de dichos componentes de fosfonato y adicionalmente, al menos uno de dichos componentes de fructanos carboxilados y la temperatura del proceso como una función de tiempo para dicha composición mezclada con la composición de digestión acuosa en un digestor del proceso químico de producción de pasta papelera, o con la composición de licor negro recuperada del digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera,
- 10 (b) identificar de la capacidad de inhibición de incrustaciones de sales de calcio requerida por dicho proceso químico de producción de pasta papelera seleccionado en base a las condiciones de funcionamiento de tiempo, temperatura y presión del proceso y la composición acuosa de digestión, o la composición de licor negro, respectivamente,
- 15 (c) seleccionar los componentes apropiados de la composición, sus cantidades en la composición y la concentración de uso de la de la composición para inhibir eficazmente la formación de incrustaciones de sales de calcio en dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado cuando dicha composición se mezcla con la composición acuosa del digestor, o con la composición de licor negro recuperado del digestor, respectivamente, de dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado basado en las etapas (a) y (b) y
- 20 (d) mezclar la composición seleccionada con la composición acuosa de digestión durante la etapa de digestión, o con la composición de licor negro durante la etapa de recuperación de licor negro del proceso químico de producción de pasta papelera, respectivamente, en dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino.

El objeto de la presente invención se consigue adicionalmente por el procedimiento para inhibir la formación de incrustaciones de sales de calcio en un sistema acuoso en un proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado usando una composición que consiste en al menos uno de dichos componentes de fosfonato (I) seleccionados de al menos uno de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv) y al menos uno de dichos componentes de fructanos carboxilados (II) que consisten en al menos uno de dichos compuestos fructano carboxilados (a), (b), (c), (d) y (e), en el que la relación ponderal del/de los primer(os) componente(s) (I) al/a los segundo(s) componente(s) (II) en la composición que se va a añadir a la mezcla acuosa alcalina en el digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera o al licor negro de un proceso químico de producción de pasta papelera está en el intervalo de 20:1–1:6, que comprende las siguientes etapas:

- 25 (a) identificar de la capacidad de inhibición de incrustaciones de sales de calcio requerida por dicho proceso químico de producción de pasta papelera seleccionado en base a las condiciones de funcionamiento de tiempo, temperatura y presión del proceso y la composición acuosa de digestión, o la composición de licor negro, respectivamente,
- 35 (b) seleccionar los componentes apropiados de la composición, sus cantidades en la composición y la concentración de uso de la composición para inhibir eficazmente la formación de incrustaciones de sales de calcio en dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado cuando dicha composición se mezcla con la composición acuosa del digestor, o con la composición de licor negro recuperado del digestor, respectivamente, de dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado basado en las etapas (a) y los perfiles de inhibición de incrustaciones de sales de calcio de la concentración de la composición seleccionada y las cantidades de sus componentes y la temperatura del proceso en función del tiempo para dicha composición seleccionada mezclada con la composición acuosa del digestor en un digestor, o con la composición de licor negro recuperado del digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera, respectivamente y
- 40 (c) mezclar la composición seleccionada de componente(s) de fosfonato y componente(s) de fructano carboxilado con la composición acuosa de digestión, o con la composición de licor negro recuperado del digestor, respectivamente, en dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado, durante la etapa de digestión del proceso químico de producción de pasta papelera, o durante la etapa de recuperación del licor negro del proceso químico de producción de pasta papelera, respectivamente.
- 45 En los dos últimos procedimientos para inhibir la formación de incrustaciones de sales calcio en un sistema acuoso en un proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado y que comprende dichas etapas (a) a (d) y (a) a (c), respectivamente, se pueden determinar los perfiles de inhibición de incrustaciones de sales de calcio de la concentración de la composición y el proceso de temperatura en función del tiempo para las composiciones mezcladas con la composición de digestión acuosa en un digestor del proceso químico de producción de pasta papelera, o con la composición de licor negro recuperado del digestor, respectivamente, de
- 50
- 55

dicho proceso químico de producción de pasta papelera, mediante la realización de experimentos de laboratorio, tal como se describe en la presente memoria descriptiva, o mediante la realización de ensayos a escala más grande. Dado que cada proceso químico de producción de pasta papelera variará en función del tipo de madera que se esté procesando, las condiciones de funcionamiento específicas usadas, la composición en el digestor o la composición del licor negro, respectivamente y similares, la composición específica de la invención y la concentración de uso requerida necesaria para alcanzar la inhibición de incrustaciones deseadas dependerá del proceso de producción de pasta papelera específico. Por medio del uso de los perfiles de inhibición de sales de calcio junto con la capacidad de inhibición de incrustaciones de calcio requerida por el proceso químico de producción de pasta papelera seleccionado basado en sus condiciones de funcionamiento del proceso de tiempo, temperatura y presión y la composición acuosa de digestión, un experto en la técnica puede seleccionar la composición adecuada y su concentración de uso para inhibir con eficacia la formación de incrustaciones de sales de calcio en el proceso químico de producción de pasta papelera seleccionado cuando la composición se mezcla con la composición acuosa de digestión o la composición de licor negro, respectivamente, en el proceso químico de producción de pasta papelera seleccionado.

El objeto de la presente invención se consigue también por medio del procedimiento para la fabricación de pasta de papel, que comprende las etapas de convertir fibras vegetales en astillas, convertir las astillas en pasta papelera en un proceso químico de producción de pasta papelera en un sistema acuoso, alcalino, en un digestor, mezclar una cantidad inhibitoria de incrustaciones eficaz de una composición con el sistema acuoso y/o con el licor negro recuperado del digestor, en el que la composición consiste en al menos uno de dichos componentes (I) seleccionado de al menos uno de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv) y al menos uno de dichos componente (II) que consiste en al menos uno de dichos compuestos de fructanos carboxilados (a), (b), (c), (d) y (e), en el que la relación ponderal del/de los primer(s) componente(s) (I) al/a los segundo(s) componente(s) (II) en la composición que se va a añadir a la mezcla acuosa alcalina en el digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera o al licor negro de un proceso químico de producción de pasta papelera está en el intervalo de 20:1 a 1:6. Este procedimiento es preferentemente un proceso Kraft.

El objeto de la invención se consigue también por medio de la composición para la inhibición de la formación de incrustaciones de sales de calcio en un sistema acuoso en un proceso químico alcalino seleccionado de producción de pasta papelera, consistiendo dicha composición en al menos uno de dichos componentes de fosfonato (I) seleccionados de al menos uno de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv) y al menos uno de dichos componentes de fructanos carboxilados (II) que consisten en al menos uno de dichos compuestos fructano carboxilados (a), (b), (c), (d) y (e).

Como se ha mencionado anteriormente, el término "formación de incrustaciones de calcio", como se usa en la presente memoria descriptiva siempre incluye, sin limitación, la formación de incrustaciones de sales de calcio y de magnesio, principalmente sus sales de carbonato y de sulfato y todas y cada una de las incrustaciones que consisten en sales insolubles formadas en los procesos descritos en la presente memoria descriptiva.

El compuesto (i) descrito en más detalle es al menos un ácido aminoalquilen fosfónico, o su sal de aminoalquilen fosfonato correspondiente, seleccionado de compuestos que tienen la fórmula general



en la que X está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_1-C_{200.000}$ , lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos de;  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ ; en la que Z es una cadena de alquilen  $C_{1-6}$ ; M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, preferiblemente de sodio, potasio y de aminas protonadas; V es un radical hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático; K es  $ZPO_3M_2$  o H, en el que K es  $ZPO_3M_2$  cuando  $z = 0$  y  $a = 1$  o cuando W es H o X; n es un número entero de 0 a 50000 y x es un número entero de 1-50.000;

W está seleccionado de H, X y  $ZPO_3M_2$ ;

Y está seleccionado de  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(K)]_n-V$ ;

z es de 0-200.000, por lo que z es igual o menor que el número de átomos de carbono en X y

a es 0 o 1;

$z = 1$  cuando  $a = 0$  y X es  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(Y)]_n-V$  cuando  $z = 0$  y  $a = 1$ ;

a condición de que el ácido aminoalquilen fosfónico (y su aminoalquilen fosfonato correspondiente), contenga, por lo menos, dos grupos de ácido fosfónico (o fosfonato correspondiente).

El número de las unidades de  $[N(W)(Y)_{2-a}]_z$ , que es z, no es más grande que el número de los átomos de C que

están presentes en los radicales, cadenas y unidades que forman X. En otras realizaciones preferidas z es igual o menor que la mitad del número de átomos de C en X.

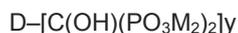
En realizaciones preferidas del compuesto (i) usado en la invención, X, como se ha mencionado en la fórmula general del compuesto (i), está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_1-C_{50.000}$ , más preferiblemente  $C_1-C_{2.000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos.

Cuando X está seleccionado de radicales hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, dichos radicales pueden estar sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos.

Cuando X está seleccionado de radicales hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos y dichos radicales están sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, en tales realizaciones de compuesto (i), dichos radicales y/o grupos pueden estar opcionalmente sustituidos con restos -OH, -COOH, -COOG, -F, -Br, -Cl-, -I, -OG, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>G y -SG. G está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_1-C_{200.000}$ , preferiblemente  $C_1-C_{50.000}$ , más preferiblemente  $C_1-C_{2.000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos que pueden estar opcionalmente sustituidos con grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos. Esa realización en la que G es dichos radicales hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos y que los radicales hidrocarburos están sustituidos con grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, puede modificarse mediante la sustitución de dichos radicales hidrocarburos y/o dichos grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos por restos -OH, -COOH, -COOR', -F, -Br, -Cl-, -I, -OR', -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>R' y -SR', en los que R' es un radical hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático. G se puede seleccionar adicionalmente de ZPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>; [V-N(K)]<sub>n</sub>-K; [V-N(Y)]<sub>n</sub>-V o [V-O]<sub>x</sub>-V en los que Z, M, V, K, Y, n y x tienen el significado según se definió anteriormente.

En una realización adicional del compuesto (i), siendo V un(os) radical(es) hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático según se define anteriormente, dicho(s) radical(es) están sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, en el que dicho radical hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático y/o dichos grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos están opcionalmente sustituidos con restos -OH, -COOH, -COOR', -F, -Br, -Cl-, -I, -OR', -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>R' y -SR' en los que R' es un radical hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, como ya se ha definido anteriormente.

Como se describe en más detalle, el fosfonato no aminoalquileo del compuesto (II) es un ácido alquileo fosfónico, o el fosfonato de alquileo correspondiente, que tiene la fórmula general:



en la que D está seleccionado de una cadena de hidrocarburo  $C_{1-100}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática, o [V-O]<sub>x</sub>-V, en la que V es un radical hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático y x es un número entero de 1-50.000; y es un número entero de 1-50 por lo que y es igual o menor que el número de átomos de carbono en D y M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, preferiblemente de sodio, potasio y de aminas protonadas.

El número de las unidades (PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, que es y, no es mayor que el número de átomos de C que están presentes en las cadenas, grupos y radicales que forman D. En otras realizaciones preferidas y es igual o menor que la mitad del número de átomos C en D.

Opcionalmente, cuando D está seleccionado de una cadena de hidrocarburo  $C_{1-100}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática, puede estar sustituido con uno o más grupo(s)  $C_1-C_{12}$  lineal(es), ramificado(s), cíclico(s) o aromático(s) cuyas cadenas y/o grupos pueden estar opcionalmente sustituidos con restos -COOJ, -OJ, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>J y -SJ en los que J está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{1-100}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos.

Cuando D está seleccionado de una cadena de hidrocarburo  $C_{1-100}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática y dicha cadena está sustituida con uno o más grupo(s)  $C_1-C_{12}$  lineal(es), ramificado(s), cíclico(s) o aromático(s), cuyas cadenas o grupos están sustituidos con restos -COOJ, -OJ, -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>RJ y -SJ en los que J está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{1-100}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, entonces estos radicales de J pueden estar sustituidos con uno o más grupo(s)  $C_1-C_{12}$  lineal(es), ramificado(s), cíclico(s) o aromático(s) y estos radicales(s) y/o grupo(s) pueden estar opcionalmente sustituidos con restos -COOR', -OR', -SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>R' y -SR' en los que R' es una cadena de hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática.

Cuando, alternativamente, D está seleccionado de [V-O]<sub>x</sub>-V en el que V está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{2-50}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, como se mencionó anteriormente, dicho(s) radical(es) puede(n) estar sustituido(s) por uno o más grupo(s)  $C_1-C_{12}$  lineal(es), ramificado(s), cíclico(s) o aromático(s).

- 5 Cuando D está seleccionado de  $[V-O]_x-V$  y V está seleccionado de dichos radicales hidrocarburos  $C_2-C_{50}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos y dichos radicales están sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, dichos radicales y/o grupos pueden estar sustituidos con restos  $-COOR'$ ,  $-OR'$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3R'$  y  $-SR'$  en los que R' es una cadena de hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática.
- 10 En más detalle, el fosfonato no aminoalquileo del compuesto (iv) está seleccionado de cadenas de hidrocarburo lineales o ramificadas que tienen de 6 a 2.000.000 átomos de carbono que contienen grupos amino sustituidos con  $ZPO_3M_2$ , y/o  $-E-N(W)(Y)$ , con respecto a la cadena de hidrocarburo, ya sea en posiciones terminales o ramificadas en las que la relación molar de los sustituyentes de ácido aminoalquileo fosfónico al número de átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo está en el intervalo de 2:1 a 1:40 en el que al menos el 30% de las funcionalidades disponibles de  $NH/NH_2$  se han convertido en el ácido aminoalquileo fosfónico correspondiente y/o en grupos  $-E-N(W)(Y)$  sustituidos y en el que el resto alquileo está seleccionado de  $C_{1-6}$ ; en el que E está seleccionado de
- radicales hidrocarburos  $C_1-C_{2.000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos,
- 15  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ , en el que V es un radical hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático; en el que Y es  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(K)]_n-V$ ;
- Z es una cadena de alquileo  $C_{1-6}$ ;
- x es un número entero de 1-50.000;
- n es un número entero de 0 a 50.000;
- 20 M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, preferentemente de sodio, potasio y aminas protonadas;
- W está seleccionado de H, E y  $ZPO_3M_2$ ; preferentemente W es  $ZPO_3M_2$ ;
- K es  $ZPO_3M_2$  o H en el que K es  $ZPO_3M_2$  cuando W es H o E;
- 25 a condición de que el ácido aminoalquileo fosfónico, o su aminoalquileo fosfonato correspondiente, contenga, por lo menos, dos grupos de ácido fosfónico, o grupos fosfonato, respectivamente.
- El radical E dentro del sustituyente  $-E-N(W)(Y)$  mencionado en la definición del producto (iv) comprende preferiblemente radicales hidrocarburos  $C_1-C_{500}$ , más preferiblemente alquilo  $C_1-C_{200}$ , lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos.
- 30 Cuando el radical E está seleccionado de radicales hidrocarburos lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, dichos radicales pueden estar sustituidos con uno o más grupo(s)  $C_1-C_{12}$  lineal(es), ramificado(s), cíclico(s) o aromático(s), dicho(s) radical(es) hidrocarburo(s) y/o dicho(s) grupo(s) pueden estar opcionalmente sustituidos con restos  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-COOL$ ,  $-F$ ,  $-Br$ ,  $-Cl$ ,  $-I$ ,  $-OL$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3L$  y/o  $-SL$  en los que L está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{1-2.000}$ , preferiblemente  $C_{1-500}$ , más preferiblemente  $C_1-C_{200}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos,  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$ ,  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$  en los que Z, M, V, K, Y, n y x tienen el
- 35 significado según se definió anteriormente. Cuando está seleccionado L a partir de dichos radicales hidrocarburos dichos radicales pueden estar sustituidos con uno o más grupo(s)  $C_1-C_{12}$  lineal(es), ramificado(s), cíclico(s) o aromático(s) cuyo(s) radical(es) y/o grupo(s) pueden estar opcionalmente sustituidos con restos  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR'$ ,  $-F$ ,  $-Br$ ,  $-Cl$ ,  $-I$ ,  $-OR'$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3R'$  y/o  $-SR'$  en los que R' es una cadena de hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática.
- 40 Cuando el radical E está seleccionado de  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$  en el que V es un radical hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, dicho radical hidrocarburo puede estar sustituido con uno o más grupo(s)  $C_1-C_{12}$  lineal(es), ramificado(s), cíclico(s) o aromático(s). Dicho(s) radical(es) hidrocarburo(s) y/o dicho(s) grupo(s) pueden estar opcionalmente sustituidos con restos  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-COOR'$ ,  $-F$ ,  $-Br$ ,  $-Cl$ ,  $-I$ ,  $-OR'$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_3R'$  o  $-SR'$  en los que R' es un radical hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático.
- 45 En realizaciones preferidas de compuesto (i) X o Y son diferentes de  $ZPO_3M_2$  cuando W es  $ZPO_3M_2$ . En otra realización preferida X es  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(Y)]_n-V$  siendo V un radical hidrocarburo  $C_2-C_4$  lineal o ramificado, cuando z = 0 y a = 1. Todavía en otra preferencia, W y K son  $ZPO_3M_2$  cuando X es  $[V-O]_x-V$ . En otras ejecuciones preferidas, Z es igual o menor que la mitad del número de átomos de carbono en X. En otra preferencia W e Y son  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(Y)]_n-V$  cuando X es una cadena alquilo  $C_1-C_{50}$  sustituida con grupos  $COOH$ ,  $COOG$ ,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$ ,  $OG$ ,  $SG$ ,  $OH$ ,  $F$ ,  $Br$ ,  $Cl$  o  $I$ .
- 50

Los compuestos preferidos (i) comprenden ácidos alquilen poliamino polifosfónico y sus sales, preferiblemente con la fórmula  $M_2O_3P-CH_2-N(R^1)-(CH_2)_m-N(R^2)-CH_2-PO_3M_2$  en la que  $R^1$  y  $R^2$  están seleccionados independientemente de  $-CH_2PO_3M_2$  o  $-(CH_2)_n-N-(CH_2PO_3M_2)_2$  en la que  $m = 2$  a  $6$ , preferentemente  $2$  o  $3$  y  $n$  es  $2$  o  $3$ . Los ácidos alquilen poliamino polifosfónico adecuados y sus sales son etilendiamina tetra (ácido metilfosfónico) y preferiblemente sus sales alcalinas, especialmente sales de sodio, hexametildiamina tetra (ácido metilfosfónico) y preferiblemente sus sales alcalinas, especialmente las sales de potasio, dietilendiamina tetra (ácido metilfosfónico) y preferiblemente sus sales alcalinas, especialmente sales de sodio. Los componentes preferidos (I) de la fórmula (i)  $(X)_a[N(W)(ZPO_3M_2)_{2-a}]_z$  comprenden adicionalmente ácidos amino polifosfónicos y sus sales, especialmente con  $X =$  radical hidrocarburo alquilo de  $C_1-C_8$ ,  $W = X$  o  $ZPO_3M_2$  y  $Z =$  cadena de alquilen  $C_1-C_4$ , tal como amino tris (ácido metilfosfónico)  $N(CH_2PO_3H_2)_3$  ("ATMP") y sus sales, preferiblemente sales de alcalinos, especialmente sales de sodio.

El grupo ácido aminoalquilen fosfónico del compuesto (i) y (iv) y sus sales se pueden seleccionar preferiblemente a partir el grupo: etilendiamina tetra (ácido metilfosfónico); dietilendiamina penta (ácido metilfosfónico); 1,3-propano diamina-N,N'-bis(2-aminoetil)hexa (ácido metilfosfónico); L-lisina-N,N,N',N'-tetra (ácido metilfosfónico); L-alanina-N,N-di (ácido metilfosfónico), polietilendiamina poli ((propil o etil) imino bis (ácido metilfosfónico)) sustituido; glicina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); alanina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico));  $\beta$ -alanina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido glutámico N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 4-aminometil 1,8-octano diamina-hexa (ácido metilfosfónico), ácido 6-amino hexanoico N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido 9-amino nonanoico N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido 11-amino undecanoico N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido 12-amino dodecanoico N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); poli (vinilamino bis (ácido metilfosfónico)) y poli (vinilamino N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico))).

En otro enfoque los grupos preferidos del ácido aminoalquilen fosfónico del compuesto (i) y (iv) y sus sales pueden seleccionarse del grupo: ácido 4-amino butanoico N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); metionina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); L-lisina N,N,N',N'-tetra (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido aspártico N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); fenilalanina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); treonina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 2-etanol amina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 6-hexanol amina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 4-butanol amina N,N-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); di (2-etanol) amina (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); dipropanol amina (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 2-(2-aminoetoxi) etanol bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 3-propanol amina bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); tolueno diamina tetra (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 1,6-hexametilendiamina tetra (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 1,4-butano diamina tetra (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); 1,2-etilendiamina tetra (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); polietilendiamina poli (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)) lineal o ramificado; metil o etil o propil o butil o hexil o heptil u octil o nonil o decil o dodecil amina bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); anilina bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); amina bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico))  $C_{12-22}$  graso; ácido tioglicólico S-(propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); cisteína S,N,N-tri (etil o propil imino bis (ácido metilfosfónico)); metil (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)) tioéter; etil o propil o pentil o hexil u octil, o fenil o naftil o decil o dodecil (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)) tioéter; ácido propanoico 3-oxi (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido butanoico 4-oxi (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido pentanoico 5-oxi (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido acético 2-oxi (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido tartárico O,O'-bis (propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido hidroxisuccínico O-(propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)); ácido butírico  $\alpha$ -oxi-(propil o etil imino bis (ácido metilfosfónico)).

Los compuestos (ii) que tienen la fórmula  $D-[C(OH)(PO_3H_2)]_y$  son preferentemente ácidos alquilen polifosfónicos y sus sales, que pueden, en una preferencia, estar representados por especies de la fórmula del ácido 1-hidroalquilen 1,1-difosfónico en el que el grupo alquilo está seleccionado de  $C_{2-10}$ , más preferentemente  $C_{2-6}$ , en una realización particular, ácido 1-hidroxi-etil 1,1-difosfónico  $(H_2O_3P)_2-C(OH)-CH_3$ , ("HEDP"), preferiblemente sus sales alcalinas, especialmente sales de sodio. En otra preferencia, D en el compuesto (ii), siendo ácido alquilen fosfónico, es  $[V-O]_x-V$ . estando V seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{2-10}$  lineales o ramificados y siendo x 1-50.

Un ácido fosfono-alcano-policarboxílico preferido y sus sales del compuesto (iii) es el ácido 2-fosfonobutano 1,2,4-tricarboxílico  $HO_2C-CH_2-C(CO_2H)(PO_3H_2)-(CH_2)_2-CO_2H$  y sus sales, preferiblemente sus sales alcalinas, especialmente de sales sodio.

El ácido aminoalquilen fosfónico del primer componente (i) y sus sales, pueden fabricarse por medio del procedimiento conocido de conversión de ácido fosforoso -por ejemplo resultante de la hidrólisis de tricloruro de

fósforo  $\text{PCl}_3$  a través de la adición de una amina y formaldehído, en el que la amina tiene la fórmula general  $(\text{X})_a[\text{N}(\text{W})(\text{H})_{2-a}]_z$  en el que los términos X, N y W tienen el significado que se indica anteriormente. Los ácidos alquilen fosfónicos resultantes se pueden tratar subsiguientemente con hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos o amoníacos o aminas para producir de esta forma sales de fosfonato parciales o totales. Esta reacción se conoce generalmente y por ejemplo, se describe en el documento GB 1.142.294 y el documento US-A 3.288.846.

Los componentes de fosfonato no aminoalquilenos (ii) y (iii) se pueden fabricar por medio de los procedimientos conocidos. Por ejemplo, cuando en el componente (ii) de la fórmula  $\text{D}-[\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3\text{M}_2)_2]_y$   $\text{D} = \text{CH}_3$  dicho componente (ii) se puede preparar por medio de la adición de  $\text{PCl}_3$  a una mezcla de ácido acético y agua, seguido de tratamiento con vapor y la recuperación de ácido acético sin reaccionar ácido por destilación. En lo que se refiere a la fabricación del ácido fosfonoalcano-policarboxílico del componente (iii), se puede ilustrar la síntesis de esta clase de productos químicos con ácido 2-fosfónico ácido butano 1,2,4-tricarboxílico ( $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{PO}_3\text{H}_2)(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOH}$ ). Este producto químico se puede sintetizar por medio de la reacción de dimetilmaleato con dimetilfosfito seguido de la reacción del producto aducto con acrilato de metilo en presencia de metóxido de sodio y terminado con la hidrólisis los cuatro grupos de éster para los grupos de ácidos libres correspondientes.

Los ejemplos de compuestos (iv) son compuestos de la fórmula  $[\text{H}_2\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{CH}\{(\text{CH}_2)_n\text{N}[(\text{CH}_2)\text{PO}_3\text{H}_2]\}_2(\text{CH}_2)_p\text{N}[(\text{CH}_2)\text{PO}_3\text{H}_2]_2$  en la que m, n y p son, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, tal como 4-aminometil-1,8-octanodiamina hexa(ácido metilfosfónico) y sus sales correspondientes, en la que  $m = 3$ ,  $n = 4$  y  $p = 1$  y que se puede preparar a partir de  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$  mediante la reacción con  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  y  $\text{HCl}$ .

La relación ponderal del primer componente (I) al segundo componente (II) está en el intervalo de 20:1 a 1:6, preferiblemente de 10:11 a 1:4, más preferiblemente de 8:1 a 1:3.

Los fructanos usados como material de partida para la producción de los fructanos carboxilados usados como componente (II) son oligo y polisacáridos que tienen una mayoría de unidades de anhidrofructosa y pueden tener una distribución de longitud de cadena polidispersa y pueden ser de cadena lineal o ramificada. Preferiblemente, el fructano contiene principalmente enlaces beta-2,1, como en inulina. Los fructanos usados como material de partida para la producción del componente (II) pueden ser productos obtenidos directamente a partir de una fuente vegetal u otras fuentes, así como los productos en los que se ha modificado, aumentado o disminuido la longitud media de la cadena, por fraccionamiento, síntesis o hidrólisis enzimática.

Los fructanos carboxilados con longitud de cadena media modificada y adecuados para su usar como componente (II) de acuerdo con la tecnología de la invención, se pueden preparar a partir de fructanos con longitud de la cadena enzimáticamente aumentada, productos de hidrólisis de fructanos que tienen cadenas acortadas y productos fraccionados que tienen una longitud de cadena modificada. El fraccionamiento de fructanos, tales como inulina, se puede lograr, por ejemplo, por medio de técnicas conocidas, entre las que se incluye la cristalización a baja temperatura (véase el documento WO 96/01849), cromatografía en columna (véase el documento WO 94/12541), filtración de membrana (véase el documento EP-A-0440074, documento EP-A-0627490) o precipitación selectiva con alcohol. La hidrólisis para producir fructanos más cortos se puede llevar a cabo, por ejemplo, enzimáticamente (endo-insulasa), químicamente (agua y ácido) o por catálisis heterogénea (columna ácida). Los fructanos reducidos, oxidados, hidroxialquilados y/o reticulados también pueden representar materiales de partida adecuados para producir los fructanos carboxilados usados como componente (II). Los fructanos tienen una longitud de cadena media (grado de polimerización, DP) de al menos 3 a aproximadamente 1000. Preferiblemente, la longitud de cadena media es de 3 a 60, en particular de 5 a 30 unidades de monosacáridos. Un fructano preferido es inulina (beta-2,1-fructano) o una inulina modificada.

En realizaciones preferidas de la invención, el componente de fructano (II) de la composición es carboximetilululina y/o carboxietilululina, preferiblemente con un grado de sustitución (DS) en el intervalo de 1,5 a 2,8, y/o dicarboxiululina que tiene un grado de oxidación (DO) del 20% al 90%, expresado como un porcentaje molar de unidades monosacáridas convertidas en los análogos de dicarboxi correspondientes.

La carboximetilululina se puede preparar por medio de la reacción del fructano con ácido cloroacético como se describe en el documento WO 95/15984. La carboxietilululina se puede preparar de acuerdo con el procedimiento del documento WO 96/34017. La carboxialquilululina así preparada puede tener un grado de sustitución (DS) de hasta 3,0. El DS de tales carboxialquilululinas está generalmente dentro del intervalo de 0,2 a 3,0, preferiblemente de 1,0 a 2,8. Las carboxialquilululinas preferidas para usar dentro de la tecnología reivindicada tienen un DS en el intervalo de 1,5 a 2,8, más preferiblemente de 1,8 a 2,5. Las dicarboxiululinas se pueden obtener a través de la oxidación de la materia prima de la inulina. Las unidades de anhidrofructosa se convierten, con apertura de anillo, en unidades dicarboxi(hidroxietoxi) etilenoxi. La oxidación se puede desarrollar en una sola etapa con hipohalito, tal como se describe en el documento WO 91/17189, o en dos etapas con peryodato y clorito, tal como se describe en el documento WO 95/12619. Los grados preferidos de oxidación (DO) están en el intervalo desde el 20% hasta el 90%, siendo el DO el porcentaje (molar) de unidades de monosacáridos convertidas en los análogos dicarboxi

correspondientes.

La 6-carboxi inulina es un material bien conocido. Se puede obtener por oxidación de acuerdo con el procedimiento del documento WO 95/07303.

5 El ácido policarboxílico fructano se puede preparar por oxidación sucesiva y carboxialquilación del material de partida seleccionado. El material tiene un DO de 0,2 a 2,0 y un grado de sustitución de carboxi-alquilo/acilo de 0,2 a 3, preferiblemente de 0,5 a 2,5.

10 De acuerdo con el procedimiento para inhibir la formación de incrustaciones de sales de calcio en un sistema acuoso en un proceso químico de producción de pasta papelera que tiene una cantidad suficiente de cationes y aniones de calcio disponibles seleccionados preferiblemente de carbonato y sulfato para formar dicha incrustación de sal de calcio, una cantidad inhibidora de incrustaciones eficaz de la composición descrita anteriormente que  
15 consiste en al menos un componente fosfonato (I) y al menos un componente fructano carboxilado (II), se mezcla con el sistema acuoso en el digestor, o con el licor negro, del proceso químico de producción de pasta papelera, mantenido en un intervalo de temperatura determinado, para inhibir la formación de incrustaciones de sales de calcio, en el que dicho(s) componente(s) de fosfonato(s) (I) y el(los) componente(s) de fructano (II) están  
seleccionados de los respectivos compuestos según se define anteriormente. Dicho intervalo de temperatura en el digestor es generalmente de aproximadamente 110 a aproximadamente 180, preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 175 grados Celsius. Un intervalo típico de temperatura en el evaporador del licor negro está generalmente en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 180 grados Celsius, dependiendo del efecto.

20 La composición acuosa de la invención se puede añadir al digestor o al licor negro recuperado del digestor usando cualquier medio convencional conocido por los expertos ordinarios en la técnica. Además, la composición acuosa de la invención se puede añadir directamente a la composición de digestión o se puede introducir en una de las composiciones de alimentación acuosas que se cargan directamente al digestor antes de la carga de dicha  
25 composición acuosa de alimentación, o directamente al licor negro antes de la etapa de recuperación del licor negro, por ejemplo, antes del evaporador de licor negro, o se puede añadir al licor negro durante la etapa de recuperación del licor negro, por ejemplo, entre los efectos de los MEE. El pH del digestor de un proceso químico de producción de pasta papelera alcalino es de al menos 9. En el caso de un proceso Kraft, el pH en el digestor es preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 14 y más, preferiblemente de aproximadamente 12 a aproximadamente 14. El pH del licor negro en un proceso químico de producción de pasta papelera alcalino es al  
30 menos 9. En caso de un proceso Kraft, el pH del licor negro es típicamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 14 y más típicamente de aproximadamente 12 a 14.

35 La composición acuosa de la invención se puede añadir a un digestor por lotes o al licor negro de cualquier manera convencional conocida para un experto habitual en la técnica. Por ejemplo, en una operación de digestor por lotes, la adición de la composición acuosa de la invención puede ser una adición a granel al principio del ciclo de cocción del digestor, o al principio de la etapa de recuperación del licor negro, respectivamente, o durante el ciclo de cocción del digestor, o el durante el ciclo de evaporación del licor negro, respectivamente, o se puede añadir en cargas múltiples en todo el ciclo de digestión o ciclo de evaporación del licor negro, respectivamente, o de forma continua a través del ciclo de cocción del digestor o cuando el licor negro se recupera.

40 Actualmente se prefiere añadir la composición acuosa de la invención en forma de una carga a granel al digestor al o cerca del principio del ciclo de cocción del digestor o al licor negro al o cerca del comienzo del ciclo de evaporación del licor negro. En el caso de una operación continua de digestor, la adición de la composición acuosa de la invención se añade típicamente de forma continua al digestor o al licor negro, respectivamente, para mantener la concentración eficaz de dicha composición en el digestor o licor negro, respectivamente. Si el licor negro se mantiene en un recipiente de almacenamiento antes de la etapa de evaporación del licor negro, la  
45 composición de la invención se puede añadir como se ha descrito anteriormente.

50 La cantidad empleada de la composición inhibidora de incrustaciones de la presente invención es una cantidad eficaz suficiente para proporcionar una concentración eficaz de inhibición de incrustaciones de la composición en el digestor o en el evaporador del licor negro, respectivamente, en el tiempo en el que la formación, depósito y adherencia de la incrustación de sales de calcio, especialmente carbonato de calcio e incrustación de sulfato de calcio, se inhibe de forma satisfactoria en el digestor, lavadores de la pasta papelera cruda y/o área de recuperación del licor negro de la planta química de producción de pasta papelera particular. La concentración apropiada de los componentes en la composición y de la propia composición para la adición al digestor se puede seleccionar fácilmente para conseguir la inhibición de incrustación deseada durante el tiempo requerido en base a la descripción de esta memoria descriptiva sin trabajo de experimentación excesivo.

55 La invención se describe adicionalmente en los siguientes Ejemplos que no están destinados a limitar o restringir la

invención. A menos que se indique en contra, todas las cantidades se expresan en peso.

### Ejemplo 1

5 La composición inhibidora de incrustaciones consiste en la sal de sodio de etilendiamina tetra (ácido metilfosfónico) en forma del primer componente y carboximetilululina que tiene un DS de 2,5 en forma del segundo componente.

10 Metodología: las cocciones Kraft se llevaron a cabo en un digestor de 6 l MK Systems (Danvers, Massachusetts) al que se añadió un puerto extractor y un condensador permitiendo que las muestras se retiraran mientras el sistema estaba sometido a presión. Las condiciones usadas en la cocción Kraft incluyen la relación de licor a madera de 5:1, álcali eficaz al 18,5 %, sulfidez al 25% y niveles variables de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , siendo 5 g/l la concentración ensayada con más frecuencia. Antes de cada cocción Kraft, se distribuyó una solución acuosa al 10 % (v/v) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en el digestor durante 10 minutos eliminando los depósitos existentes. Esta solución de ácido se drenó y el digestor se lavó varias veces con agua desionizada. Se añadieron cuatro litros de licor blanco (descrito anteriormente) al digestor y se registró la temperatura inicial. Después se colocaron ochocientos gramos de astillas de madera de pino secadas al horno en la cesta de astillas del digestor y se sumergieron en el licor. Cuando la cesta estaba colocada, se inició el cronómetro, se retiró una muestra ( $\approx 5$  ml) del digestor y se inició la secuencia de calor de reacción. Se extrajo una muestra de licor cada 15 minutos usando el condensador enfriado por agua, que tenía un volumen total de menos de 10 ml. El condensador se purgó completamente antes de cada toma de muestras. Un mililitro de la muestra retirada se transfirió cuantitativamente a un tubo de centrifugación de 15 ml con 5 ml de solución de HCl al 4%. Aproximadamente 3 ml de la muestra que queda se retiraron en una jeringa desechable de 10 ml y se pasó a través de un filtro de jeringa (membrana con tamaño de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ ). Se transfirió cuantitativamente un mililitro del filtrado a otro tubo de centrifugación de 15 ml que contenía 5 ml de solución de HCl al 4 %. El ácido de los tubos de ensayo precipitó la lignina del licor negro. La centrifugación de los tubos de ensayo produjo, a continuación, un sobrenadante transparente. Se utilizó un Espectrómetro de Absorción Atómica Analista 100 A Perkin Elmer (Shelton, Connecticut) determinando las concentraciones de calcio.

25 Los resultados relacionados con la concentración de calcio presente en el digestor que dependen del tiempo se muestran en las figuras 1 y 2.

30 Las curvas de la Figura 1 muestran los resultados obtenidos sin inhibidor de incrustaciones, con Na5EDTMPA (que se refiere a la sal de sodio de etilendiamina tetra (ácido metilfosfónico) en forma del único inhibidor de incrustaciones y la mezcla de Na5EDTMPA y CMI DS2,5, lo que significa que la carboximetilululina tiene un DS de 2,5.

Las curvas de la Figura 2 muestran el resultado obtenido sin inhibidor de incrustaciones, con Na4HEDP (que se refiere a la sal de tetra sodio del ácido 1-hidroxi-etilideno difosfónico) en forma del único inhibidor de incrustaciones y la mezcla de Na4HEDP y CMI DS 2,5 lo que significa que la carboximetilululina tiene un DS de 2,5.

### Ejemplo 2

35 La composición inhibidora de incrustaciones consiste en sal de sodio de 1-hidroxi-etilideno (ácido 1,1-difosfónico) en forma de un primer componente y carboximetilululina que tiene un DS de 2,5 en forma del segundo componente.

Metodología: idéntica al Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Figura 3.

40 Como se puede mostrar claramente por los datos de los ensayos de laboratorio y los resultados de las pruebas de trituración descritos en los Ejemplos, el producto mezclado compuesto por el componente organo-fosfonato específico y el componente fructano carboxilado de la invención, la inhibición de carbonato de calcio se incrementa en al menos el 20% en comparación con los productos que no contienen componente fructano. Además, los datos del ensayo muestran un rendimiento comparable entre 50 ppm y 100 ppm de los niveles de uso cuando el componente organo-fosfonato se combina con el componente fructano carboxilado. Lo que ilustra este resultado es que si se observa un descenso en el rendimiento según el nivel de uso aumenta, entonces es poco probable que se produzca el descenso del rendimiento debido a la adición del componente fructano carboxilado y más bien se observa un aumento en el rendimiento. Este resultado es importante porque los organo-fosfonatos propuestos en la técnica anterior indican una caída del rendimiento en alguno de los productos organo-fosfonatos. Cuando el nivel de uso se incrementa de 50 ppm a 100 ppm, la composición inhibidora de incrustaciones de la invención permitirá concentraciones de uso más elevadas y por consiguiente, con un rendimiento mejorado. Además, el uso del componente fructano carboxilado en combinación con los organo-fosfonatos de la invención no solo aumenta el rendimiento anti-incrustante de los organo-fosfonatos, la adición del componente fructano carboxilado mejora la eliminación de metales pesados y la eficiencia de los procesos de lavado y blanqueo en etapas posteriores.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de inhibición de la formación de incrustaciones de sales de calcio en un proceso químico de producción de pasta papelera que comprende la adición de una cantidad inhibidora de incrustaciones eficaz de una composición a la mezcla alcalina acuosa en el digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera, y/o un licor negro del proceso químico de producción de pasta papelera, consistiendo dicha composición en al menos un componente fosfonato (I) seleccionado de al menos uno de los compuestos (i), (ii), (iii) y (iv) y al menos un componente (II) que consiste en un compuesto fructano carboxilado,

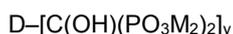
en el que el compuesto (i) es al menos un ácido aminoalquilen fosfónico, o su correspondiente sal de aminoalquilen fosfonato, seleccionado de compuestos que tienen la fórmula general



en la que X está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_1-C_{200.000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, estando dichos radicales opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (cuyos radicales y/o grupos están) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOG, F, Br, Cl, I, OG,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$  y SG;  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ ; en los que V es un radical hidrocarburo  $C_2-C_{50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (cuyos radicales y/o grupos están) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o SR'; en los que R' es un radical hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, en los que G está seleccionado de entre radicales hidrocarburos  $C_1-C_{200.000}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (cuyos radicales y/o cuyos grupos están) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  y SR';  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_n-K$ ;  $[V-N(Y)]_n-V$  o  $[V-O]_x-V$ ; en el que Y es  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(K)]_n-V$  y x es un número entero de 1-50.000; z es de 0-200,000, por el que z es igual o menor que el número de átomos de carbono en X y a es 0 o 1, n es un número entero de 0 a 50.000; z = 1 cuando a = 0 y X es  $[V-N(K)]_n-K$  o  $[V-N(Y)]_n-V$  cuando z = 0 y a = 1; Z es una cadena alquilen  $C_{1-6}$ ; M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos, amonio y aminas protonadas; W está seleccionado de H, X y  $ZPO_3M_2$ ; K es  $ZPO_3M_2$  o H por lo que K es  $ZPO_3M_2$  cuando z = 0 y a = 1 o cuando W es H o X;

a condición de que el ácido aminoalquilen fosfónico (y su correspondiente aminoalquilen fosfonato) contenga, al menos, dos grupos de ácido fosfónico (o el fosfonato correspondiente),

en el que el compuesto (ii) es al menos un ácido alquilen fosfónico, o su fosfonato de alquilen correspondiente, que tiene la fórmula:



en la que D está seleccionado de una cadena de hidrocarburo  $C_1-100$  lineal, ramificada, cíclica o aromática, opcionalmente sustituida con un grupo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático (pudiendo estar dicha cadena y/o dicho grupo) opcionalmente sustituido con restos  $SO_3H$ ,  $SO_3J$ , COOJ, OJ y SJ; o  $[V-O]_x-V$ , en los que V es un radical hidrocarburo  $C_2-C_{50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (estando dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con restos  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$ , COOR', OR' o -SR', en los que J está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_1-C_{100}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_1-C_{12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (pudiendo estar dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$ , COOR', OR' o SR' en los que R' es una cadena de hidrocarburo  $C_1-C_{12}$  lineal, ramificada, cíclica o aromática y x es un número entero de 1-50.000; y es un número entero desde 1 hasta 50 por lo que y es igual o menor que el número de átomos de carbono en D; y M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos, de amonio y de iones de aminas protonadas,

en el que el compuesto (iii) está seleccionado de al menos un ácido fosfona-alcano-policarboxílico y sus sales correspondientes en base a iones alcalinos, alcalinotérreos, de amonio y de aminas protonadas, en el que el resto alcano es una cadena de hidrocarburo  $C_3-20$  lineal, ramificada, cíclica o aromática y en la que la relación molar de radical de ácido fosfónico a radical de ácido carboxílico está en el intervalo de 2 : 3 a 1 : 7,

en el que el compuesto (iv) está seleccionado de al menos una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que tiene de 6 a 2.000.000 de átomos de carbono que contienen grupos sustituidos con  $ZPO_3M_2$ , y/o -EN(W)(Y), con respecto a la cadena de hidrocarburo, ya sea en posiciones terminales o ramificadas en las que la relación molar de los sustituyentes del ácido aminoalquilen fosfónico al número de átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo está en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 40, por lo que al menos el 30% de las funcionalidades NH/NH<sub>2</sub> disponibles se han convertido en el ácido aminoalquilen fosfónico correspondiente y/o en los grupos sustituidos -E-N(W)(Y) y en la que el resto alquilen está seleccionado de  $C_{1-6}$ ; en la que E está seleccionado de radicales

5 hidrocarburos  $C_{1-C_{2.000}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_{1-C_{12}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (pudiendo estar dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con OH, COOH, COOL, F, Br, Cl, I, OL,  $SO_3H$ ,  $SO_3L$  y restos SL;  $[V-N(Y)]_{n-V}$  o  $[V-O]_{x-V}$ , en los que V es un radical hidrocarburo  $C_{2-50}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con uno o más grupos  $C_{1-12}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (estando dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  o SR' en los que R' es un radical hidrocarburo  $C_{1-12}$  lineal, ramificado, cíclico o aromático, en los que L está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{1-C_{2.000}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $C_{1-C_{12}}$  lineales, ramificados, cíclicos o aromáticos (pudiendo estar dichos radicales y/o grupos) opcionalmente sustituidos con restos OH, COOH, COOR', F, Br, Cl, I, OR',  $SO_3H$ ,  $SO_3R'$  y SR';  $ZPO_3M_2$ ;  $[V-N(K)]_{n-K}$ ;  $[V-N(Y)]_{n-V}$  o  $[V-O]_{x-V}$ , en los que Y es  $ZPO_3M_2$ ,  $[V-N(K)]_{n-K}$  o  $[V-N(K)]_{n-V}$  y x es un número entero de 1-50.000; n es un número entero de 0 a 50.000; M está seleccionado de H y de iones alcalinos, alcalinotérreos, amonio y aminas protonadas; W está seleccionado de H, E y  $ZPO_3M_2$ ; K es  $ZPO_3M_2$  o H en el que K es  $ZPO_3M_2$  cuando W es H o E, a condición de que el ácido aminoalquilen fosfónico (y su aminoalquilen fosfonato correspondiente) contenga, al menos, dos grupos de ácido aminoalquilen fosfónico (o grupos aminoalquilen fosfonato correspondientes),

10 en el que el componente adicional (II) consiste en un componente fructano carboxilado y está seleccionado del grupo de (a) carboxialquilfructano que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, (b) dicarboxifrufructano, que tiene un grado de oxidación (DO) del 10% al 100%, expresado como un porcentaje molar de unidades monosacáridas convertidas en los análogos dicarboxi correspondientes, (c) 6-carboxifrufructano, y/o (d) ácido policarboxílico fructano, que tiene un grado de carboxialquilación o carboxiacilación de 0,2 a 3,0, o (e) mezclas de los mismos, en el que la relación ponderal del/de los primer(os) componente(s) (I) al/a los segundo(s) componente(s) (II) en la composición que se añade a la mezcla acuosa alcalina en el digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera o al licor negro de un proceso químico de producción de pasta papelera está en el intervalo de 20:1 a 1:6.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente fosfonato (I) está seleccionado de ácidos alquilen poliamino polifosfónicos y sus sales, ácidos alquilen polifosfónicos y sus sales y ácidos alquilen polifosfónicos y sus sales.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el componente fosfonato (I) está seleccionado a partir de  $M_2O_3P-CH_2-N(R^1)-(CH_2)_m-N(R^2)-CH_2-PO_3M_2$  y sus sales, en las que  $R^1$  y  $R^2$  están seleccionados independientemente de  $-CH_2PO_3M_2$  o  $-(CH_2)_n-N-(CH_2PO_3M_2)_2$  en el que  $m = 2$  a 6 y  $n$  es 2 o 3.

4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente fosfonato (I) está seleccionado de ácidos amino polifosfónicos y sus sales seleccionados de compuestos (i) con la fórmula  $(X)_a[N(W)(ZPO_3M_2)_{2-a}]_z$  con  $X =$  radical hidrocarburo  $C_{1-C_8}$ ,  $W = X$  o  $ZPO_3M_2$  y  $Z =$  cadena de alquilen  $C_{1-C_4}$ .

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que X o Y en el compuesto (i) son diferentes de  $ZPO_3M_2$  cuando W es  $ZPO_3M_2$  y W y K son  $ZPO_3M_2$  cuando X es  $[V-O]_x$ .

6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que X en el compuesto (I) está representado por  $[V-N(K)]_{x-K}$  o  $[V-N(Y)]_{n-V}$ , con V siendo un radical hidrocarburo  $C_{2-4}$  lineal o ramificado cuando  $z = 0$  y  $a = 1$ .

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que W e Y en el compuesto (I) están seleccionados a partir de  $[V-N(K)]_{x-K}$  o  $[V-N(Y)]_n$  cuando X es una cadena de alquilo  $C_{1-50}$  sustituido con grupos COOH, COOG,  $SO_3H$ ,  $SO_3G$ , OG, SG, OH, F, Cl, Br o I.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el componente fosfonato (I) está seleccionado a partir de etilendiamina tetra (ácido metilfosfónico) y sus sales, hexametilén-diamina tetra (ácido metilfosfónico) y sus sales, dietilentriammina penta (ácido metilfosfónico) y sus sales, amino tris (ácido metilfosfónico) y sus sales, 1-hidroxietilén (ácido 1,1-difosfónico) y sus sales y ácido 2-fosfona 1,2,4-butano tricarboxílico y sus sales.

9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto (ii) está seleccionado del ácido 1-hidroxialquilen 1,1-difosfónico y sus sales, en el que el grupo alquilen está seleccionado de radicales hidrocarburos  $C_{2-C_{10}}$  lineales o ramificados, o de  $[V-O]_{x-V}$ , con V siendo  $C_{2-10}$  y con x siendo 1-50.

10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el componente (II) fructano carboxilado está seleccionado de carboxialquilinulina que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, dicarboxiinulina, que tiene un grado de la oxidación del 10% al 100 %, expresado como un porcentaje molar de unidades de monosacáridos convertidas en los correspondientes análogos dicarboxi, 6-carboxiinulina y ácido policarboxílico inulina, teniendo un grado de carboxialquilación o carboxiacilación de 0,2 a 3,0 y mezclas de los

mismos.

11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) identificar la capacidad de inhibición de incrustaciones de sales de calcio requerida por dicho proceso químico de producción de pasta papelera seleccionado en base a las condiciones de funcionamiento del proceso de tiempo, temperatura y presión y la composición de digestión acuosa, o la composición de licor negro, respectivamente,
- 10 (b) seleccionar los componentes apropiados de la composición, sus cantidades en la composición y la concentración de uso de la de la composición para inhibir eficazmente la formación de incrustaciones de sales de calcio en dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado cuando dicha composición se mezcla con la composición de digestión acuosa, o con la composición de licor negro recuperado del digestor, respectivamente, de dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado basado en las etapas (a) y los perfiles de inhibición de incrustaciones de sales de calcio de la concentración de la composición seleccionada y las cantidades de sus componentes y la temperatura del proceso en función del tiempo para dicha composición seleccionada mezclada con la composición de digestión acuosa, o con la composición de licor negro recuperado del digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera, respectivamente y
- 15 (c) mezclar la composición seleccionada de componente(s) fosfonato y componente(s) fructano carboxilado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 con la composición acuosa de digestión, o con la composición de licor negro recuperado del digestor, respectivamente, en dicho proceso químico de producción de pasta papelera alcalino seleccionado, durante la etapa de digestión del proceso químico de producción de pasta papelera, o durante la etapa de recuperación del licor negro del proceso químico de producción de pasta papelera, respectivamente.
- 20

12. El procedimiento según la reivindicación 11, que comprende la primera etapa adicional siguiente de:

- 25 (a') determinar los perfiles de inhibición de incrustaciones de sales de calcio de la concentración de dicha composición y las cantidades de sus componentes que consisten en al menos uno de dichos componentes de fosfonato y adicionalmente, al menos uno de dichos componentes de fructanos carboxilados y la temperatura del proceso como una función de tiempo para dicha composición mezclada con la composición de digestión acuosa en un digestor del proceso químico de producción de pasta papelera, o con la composición de licor negro recuperada del digestor de dicho proceso químico de producción de pasta papelera.

- 30 13. Un procedimiento de fabricación de pasta papelera de papel, que comprende las etapas de convertir fibras vegetales en astillas, convertir las astillas en pasta papelera en un proceso químico de producción de pasta papelera en un sistema acuoso, alcalino, en un digestor, mezclar una cantidad inhibidora de incrustaciones eficaz de una composición con el sistema acuoso y/o con el licor negro recuperado del digestor, en el que la composición es una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

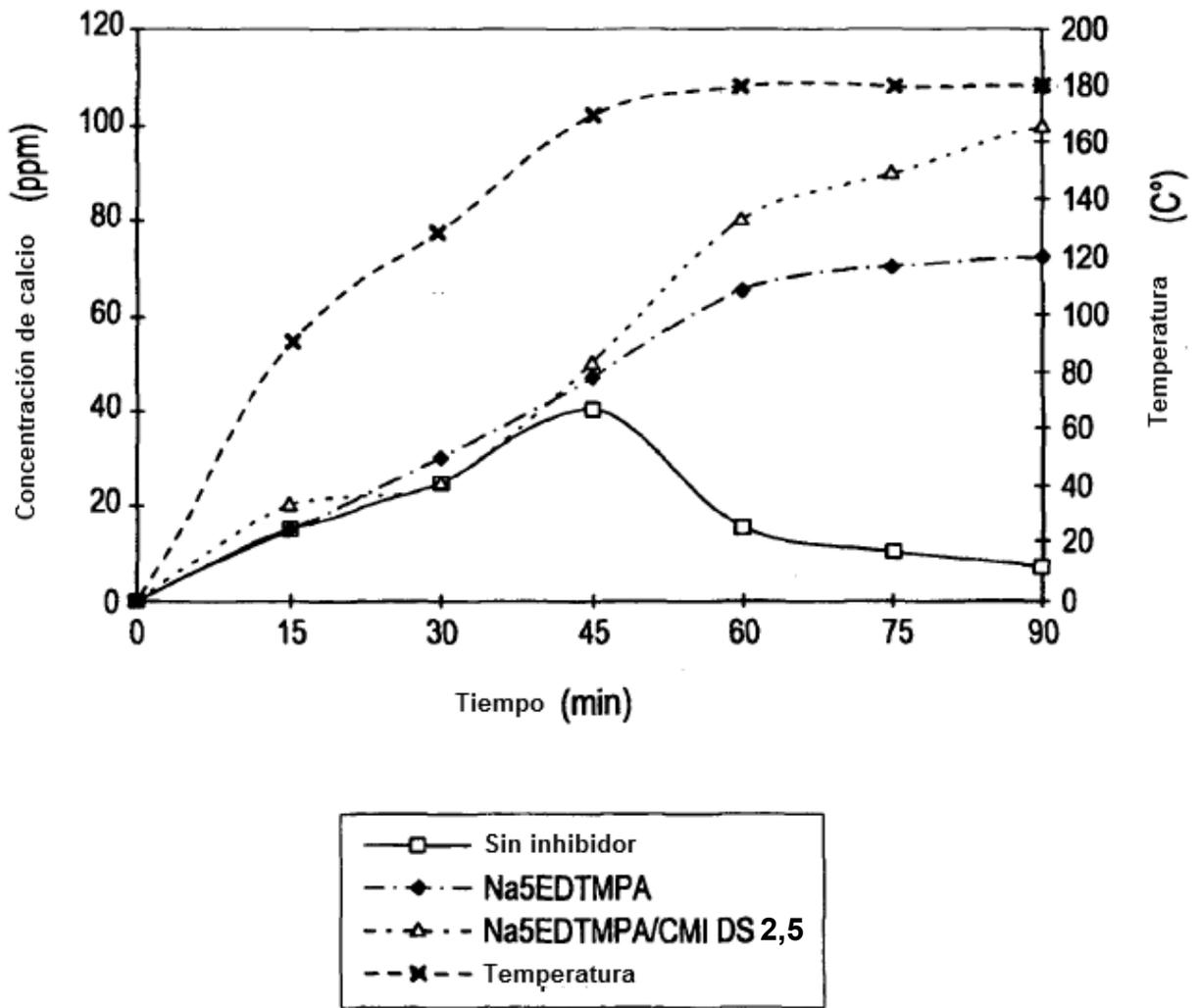


Figura 1

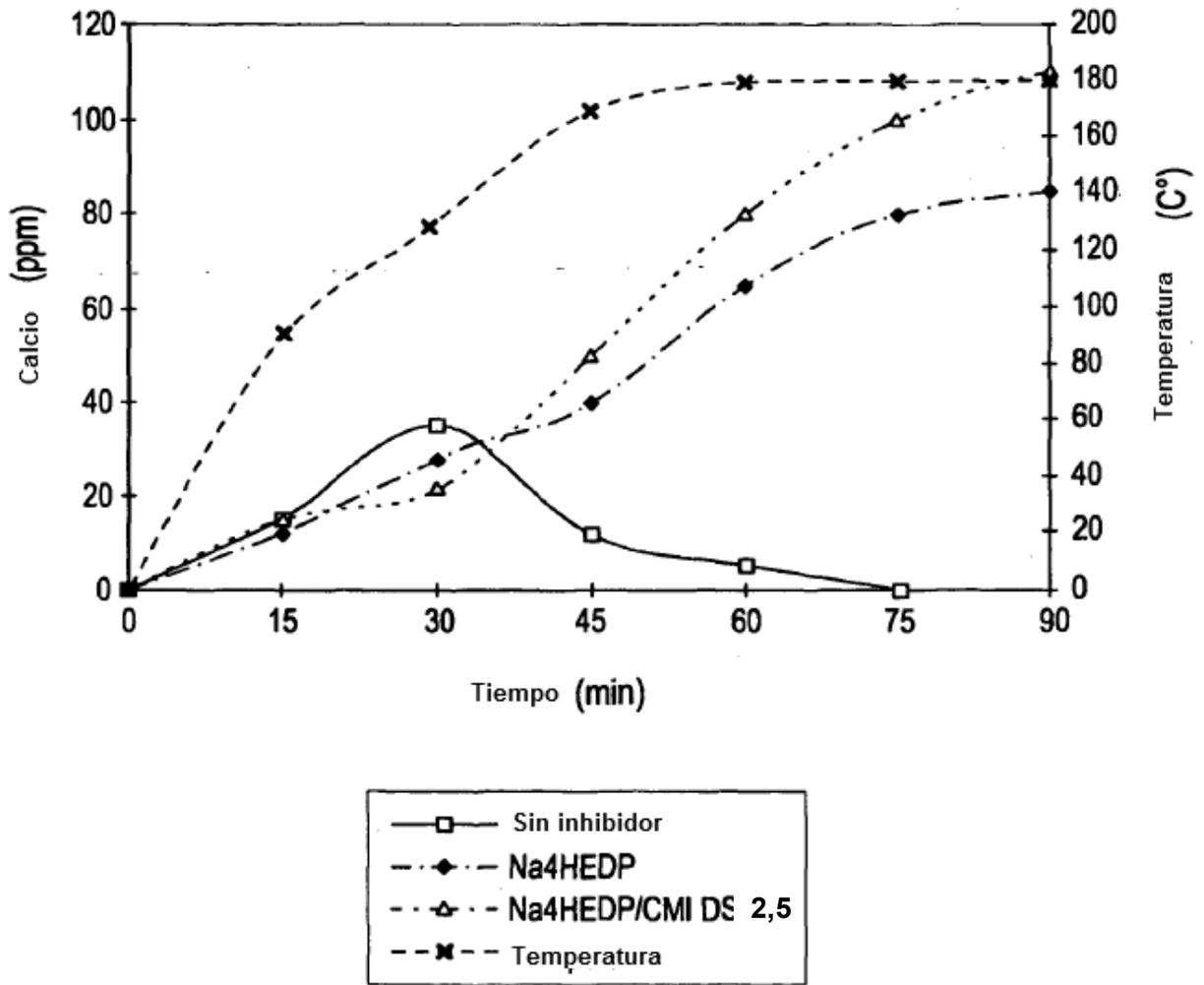


Figura 2

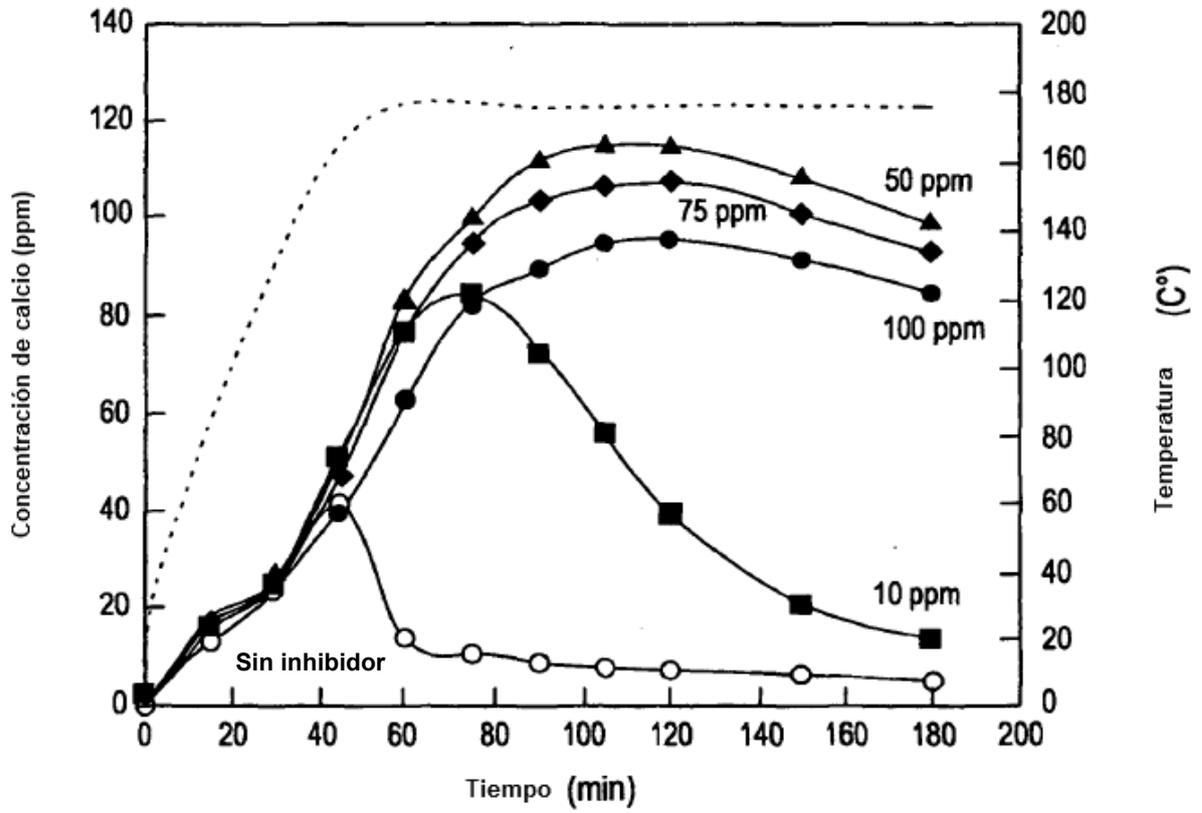


Figura 3