

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 416**

51 Int. Cl.:

**C08B 15/00** (2006.01)  
**D21C 9/00** (2006.01)  
**D21C 9/10** (2006.01)  
**D21C 9/12** (2006.01)  
**D21H 11/20** (2006.01)  
**D21C 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2012 E 12186416 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 2574633**

54 Título: **Carboxilación catalítica de fibras de celulosa en un proceso continuo con múltiples adiciones de catalizador, oxidante secundario y base a una lechada móvil de fibras de celulosa**

30 Prioridad:

**30.09.2011 US 201161541753 P**

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

**09.05.2014**

73 Titular/es:

**WEYERHAUSER NR COMPANY (100.0%)  
PO Box 9777 CH1 J27  
Federal Way, WA 98063-9777, US**

72 Inventor/es:

**WEERAWARNA, S. ANANDA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 459 416 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

**Carboxilación catalítica de fibras de celulosa en un proceso continuo con múltiples adiciones de catalizador, oxidante secundario y base a una lechada móvil de fibras de celulosa**

5

**Campo de la invención**

La presente invención es un proceso para la preparación de hidratos de carbono carboxilados fibrosos que tienen grupos hidroxilo primarios disponibles.

10

**Antecedentes de la invención**

En una realización para carboxilar de fibra de celulosa la fibra de celulosa de pasta de madera blanqueada se carboxila en una lechada acuosa o la suspensión se oxida mediante la adición de un oxidante primario que comprende un nitróxido cíclico que carecen de cualquier sustitución de hidrógeno en cualquiera de los átomos de carbono adyacentes del nitrógeno nitróxido. Se ha encontrado que los nitróxidos que tienen anillos tanto de cinco como de seis miembros son satisfactorios. Los anillos tanto de cinco como de seis miembros pueden tener un grupo metileno u otro átomo heterocíclico seleccionado ente nitrógeno, u oxígeno en la posición cuatro del anillo, y ambos anillos pueden tener grupos sustituyentes en esta ubicación.

15

20

25

30

El catalizador de nitróxido añadido al medio de reacción se convierte rápidamente en la sal de oxamonio (oxidante primario) mediante dióxido de cloro. El ión de oxamonio se une a continuación a un grupo hidroxilo primario o un grupo hidroxilo de aldehído hidratado de una unidad de anhidroglucosa de la celulosa en una fibra de celulosa. En un mecanismo de reacción de la bibliografía propuesto un ión hidróxido abstrae a continuación un protón rompiendo así un enlace carbono-hidrógeno en la posición 6 de la unidad de anhidroglucosa experimentando oxidación. Se genera una molécula en forma de hidroxilamina del nitróxido con la formación de cada grupo aldehído de un grupo alcohol primario o la formación de cada grupo carboxilo de un grupo aldehído hidratado. La forma de hidroxilamina tiene que ser convertida a continuación en la forma nitróxido mediante una sola transferencia de electrones a una molécula de dióxido de cloro. La forma de nitróxido del catalizador tiene que ser convertida a continuación (oxidada) en la forma de sal de oxamonio (catalizador activo y oxidante primario) mediante una sola transferencia de electrones en dióxido de cloro. En cada caso, el dióxido de cloro se reduce a ión clorito.

35

40

Los nitróxidos se pueden formar in situ por oxidación de las respectivas hidroxilaminas o aminas. Se generan sales de Oxamonio de nitróxidos mediante oxidación de nitróxidos in situ por el oxidante secundario. La sal de oxamonio de la nitróxido es el oxidante primario, así como el catalizador activo para la carboxilación de celulosa. Las sales de oxamonio son generalmente inestables y tienen que ser generadas in situ a partir de precursores nitróxido, amina o hidroxilamina más estables. El nitróxido se convierte en una sal de oxamonio, a continuación experimenta reducción a una hidroxilamina durante las reacciones de carboxilación de celulosa. La sal oxamonio se regenera continuamente por la presencia de un oxidante secundario. En una realización de dióxido de cloro es el oxidante secundario. Puesto que el nitróxido no se consume de forma irreversible en la reacción de oxidación se requiere solo una pequeña cantidad del mismo. Durante el curso de la reacción es el oxidante secundario el que se agotará.

45

Dos elementos han sido motivo de preocupación: longitud de tiempo de reacción para proporcionar la carboxilación requerida y la cantidad de capacidad de almacenamiento de retención en el reactor de carboxilación catalítica requerida para ese tiempo de reacción. Un tiempo de reacción más largo requiere más capacidad de almacenamiento de retención en el reactor de carboxilación catalítica.

50

Si se desea el nivel de carboxilo añadido de 2-12 miliequivalentes por 100 g de fibra de celulosa secada en horno (OD) (meq/100 g) son generalmente suficientes un solo tiempo de reacción corto y una mínima capacidad de almacenamiento de retención.

El problema consiste en proporcionar mayores niveles de carboxilación en una manera rentable.

55

Breve descripción de los dibujos

La figura. 1 es un diagrama de un sistema de carboxilación de cuatro etapas.

**Descripción detallada de la invención**

60

La presente invención consiste en lograr altos niveles de carboxilación (18-100 meq/100 g) en un procedimiento continuo de flujo rápido utilizando reactores de carboxilación catalítica múltiples con tiempos de reacción cortos (menos de 5 minutos) y por lo tanto volúmenes de almacenamiento de retención más bajos.

El procedimiento proporciona grupos carboxilo adicionales a la celulosa de fibra de pasta de madera blanqueada

para proporcionar una fibra de celulosa de pasta de madera carboxilada. El material de partida es una fibra de celulosa de pasta de madera blanqueada. Las fibras de celulosa de pasta de madera blanqueada tienen típicamente un contenido de carboxilo de 5 meq/100 g o menor. Algunos usos de la fibra de celulosa de pasta de madera carboxilada requieren altos niveles de carboxilación. El presente procedimiento es un método para proporcionar esos altos niveles de carboxilación. En una realización, el procedimiento proporciona una fibra de celulosa de pasta de madera que tiene un contenido total de carboxilo de hasta 150 meq/100 g. En otra realización, el procedimiento proporciona una fibra de celulosa de pasta de madera que tiene un contenido total de carboxilo de hasta 100 meq/100 g. En otra realización, el procedimiento proporciona una fibra de celulosa de pasta de madera que tiene un contenido total de carboxilo de hasta 70 meq/100 g. En otra realización, el procedimiento proporciona una fibra de celulosa de pasta de madera que tiene un contenido total de carboxilo de hasta 50 meq/100 g. En otra realización, la fibra de celulosa de pasta de madera tiene un contenido total de carboxilo de hasta 40 meq/100 g. En otra realización, la fibra de celulosa de pasta de madera tiene un contenido total de carboxilo de 25 a 30 meq/100 g.

La madera para las fibras de pasta de madera puede ser cualquier madera blanda o dura tal como pino, abeto, alerce, abeto Douglas, abeto, tsuga, cedro, secoya, álamo, tilo, haya, abedul, álamo, gomero, arce, fresno, castaño, olmo, o eucalipto. Se puede convertir en pasta por medio de cualquier procedimiento de fabricación de pasta convencional tales como kraft o de sulfito. La fibra de pasta de madera se blanquea mediante cualquier procedimiento de blanqueo convencional.

La fibra de celulosa de pasta de madera blanqueada se carboxila a continuación. La fibra de celulosa en una suspensión o suspensión acuosa se oxidado primero por adición de un oxidante primario que comprende un nitróxido cíclico que carece de cualquier sustitución de hidrógeno en cualquiera de los átomos de carbono adyacentes del nitrógeno del nitróxido. Se ha encontrado que son satisfactorios nitróxidos que tienen anillos tanto de cinco como de seis miembros. Los anillos tanto de cinco como de seis miembros pueden tener un grupo metileno u otro átomo heterocíclico seleccionado entre nitrógeno u oxígeno en la posición cuatro en el anillo, y ambos anillos pueden tener grupos sustituyentes en esta ubicación. Es importante que el nitróxido elegido sea estable en un entorno alcalino acuoso en el intervalo de pH de aproximadamente 8-11.

Se ha encontrado que es adecuado un gran grupo de compuestos nitróxido. El radical libre 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi (TEMPO) está entre los nitróxidos ilustrativos que se ha encontrado que son útiles. Otro producto adecuado vinculado en una relación de imagen especular de TEMPO es el dirradical libre 2,2,2',2',6,6,6',6'-octametil-4,4'-bipiperidinil-1,1'-dioxi (BI-TEMPO). Del mismo modo, el radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidinil-1-oxi; el radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-metoxipiperidinil-1-oxi; y el radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-benziloxipiperidinil-1-oxi; el radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidinil-1-oxi; el radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-acetilaminopiperidinil-1-oxi; y el radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidon-1-oxi son ejemplos de compuestos con sustitución en la posición 4 de TEMPO que se han encontrado que son oxidantes muy satisfactorios. Entre los nitróxidos con un segundo heteroátomo en el anillo en la posición cuatro (con respecto al átomo de nitrógeno), es muy útil el radical libre 3,3,5,5-tetrametilmorfolin-1-oxi.

Los nitróxidos no se limitan a aquellos con anillos saturados. Un compuesto que se encuentra que es un oxidante muy eficaz es el radical libre 3,4-deshidro-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-1-oxi.

Los compuestos anulares de seis miembros con doble sustitución en la posición cuatro han sido especialmente útiles debido a su relativa facilidad de síntesis y menor coste. Entre éstos son ilustrativos el etileno, el propileno, y acetales cíclicos neopentílicos del radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidon-1-oxi.

Entre los productos anulares de cinco miembros, se ha encontrado que es muy eficaz el radical libre 2,2,5,5-tetrametil-pirrolidinil-1-oxi.

Los compuestos anteriormente nombradas deben ser considerados únicamente ilustrativos entre los muchos representativos de los nitróxidos adecuados para su uso.

Los nitróxidos se pueden formar in situ mediante oxidación de las hidroxilaminas de cualquiera de los productos de radicales libres de nitróxido. Las sales de oxamonio de los nitróxidos son la forma activa del catalizador o del oxidante primario en las reacciones de oxidación catalítica. Las sales oxamonio deben ser generadas a partir de los nitróxidos y los nitróxidos a partir de hidroxilaminas y las hidroxilaminas a partir de las aminas respectivas por dióxido de cloro, un oxidante secundario. El catalizador está normalmente disponible como el nitróxido estable o su precursor amina. En una realización el dióxido de cloro es el oxidante secundario. Puesto que el nitróxido no se consume de forma irreversible en la reacción de oxidación, se requiere solo una pequeña cantidad del mismo. Durante el curso de la reacción es el oxidante secundario el que se agota. En una realización, la cantidad de nitróxido requerida está en el intervalo de aproximadamente 0,005% a 1,0% en base a la celulosa presente. En otra realización, la cantidad de nitróxido requerida es de aproximadamente 0,02-0,25%. Se sabe que el nitróxido oxida preferentemente el hidroxilo primario situado en el C-6 del radical anhidroglucosa de la celulosa.

El nitróxido puede ser premezclado primero con una porción de un dióxido de cloro acuoso para formar una solución homogénea antes de la adición a lechada de fibras de celulosa. Puede ser útil la agitación ultrasónica para aumentar la velocidad de disolución. Se puede permitir que la reacción de carboxilación prosiga durante un período de tiempo de aproximadamente 10 segundos a 5 minutos. En una realización la temperatura es de 0 a 75°C. En otras realizaciones, la temperatura es de 0° a 50°C. En otra realización, la temperatura es la temperatura ambiente. Después de la reacción de oxidación, si se desea la máxima estabilidad del D.P. (grado de polimerización), la celulosa se lava opcionalmente y se vuelve a suspender en agua en donde se somete a la acción de un reactivo de estabilización para convertir grupos sustituyentes, tales como aldehídos y cetonas, en grupos hidroxilo o carboxilo. Las pastas oxidadas nitróxido no estabilizadas tienen una reversión del color objetable y se autoentrecruzarán tras el secado, reduciendo de este modo su capacidad para redispersarse.

La temperatura de la reacción dependerá de algunas consideraciones que compiten. Una temperatura más alta aumentará la velocidad de reacción, pero reducirá el DP de la celulosa y se degradará dióxido de cloro a pH alcalino alto.

Después de la oxidación, la celulosa se lava para eliminar cualquier residuo químico y se puede secar o se procesar adicionalmente. Si se desea la máxima estabilidad y retención de DP el producto oxidado se vuelve a suspender en agua para el tratamiento con un agente estabilizante. El agente estabilizante puede ser un agente reductor u otro agente oxidante. Un agente reductor preferido es preferiblemente un borohidruro de metal alcalino. Se prefiere borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) desde el punto de vista del coste y la disponibilidad. Sin embargo, también son adecuados otros borohidruros tales como  $\text{LiBH}_4$ , o cianoborohidruros de metales alcalinos tales como  $\text{NaBH}_3\text{NC}$ . El  $\text{NaBH}_4$  puede mezclarse con  $\text{LiCl}$  para formar un agente reductor muy útil. Cuando se utiliza  $\text{NaBH}_4$  para la reducción, éste debe estar presente en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y 100 g/L. Una cantidad más preferida sería de aproximadamente 0,25-5 g/L y la cantidad más preferida de aproximadamente 0,5-2,0 g/L. Basándose en la celulosa la cantidad de agente reductor debe estar en el intervalo de aproximadamente 0,1% a 4% en peso, preferiblemente aproximadamente 1-3%. La reducción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o superior durante un tiempo entre 10 minutos y 10 horas, preferiblemente de aproximadamente 30 minutos a 2 horas.

Los cloritos de metales alcalinos son agentes oxidantes preferidos utilizados como estabilizadores, siendo preferido el clorito de sodio por el factor coste. Otros compuestos que pueden servir igualmente bien como oxidantes son los permanganatos, ácido crómico, bromo, y óxido de plata. Una combinación de dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno es también un oxidante adecuado cuando se utiliza en el intervalo de pH designado para el clorito de sodio. La oxidación utilizando clorito de sodio se puede llevar a cabo a un pH en el intervalo de aproximadamente 1,5-5, preferiblemente 2-4, a temperaturas entre aproximadamente 25°-90°C durante tiempos de aproximadamente 5 minutos a 50 horas, preferiblemente durante aproximadamente 10 minutos a 2 horas. Un factor que favorecen los oxidantes en lugar de los agentes de reducción es que los grupos aldehído sobre la celulosa oxidada se convierten en grupos carboxilo adicionales, lo que da como resultado un producto más altamente carboxilado. Estos oxidantes estabilizadores son referidos como "oxidantes terciarios" para distinguirlos de la sal oxamonio de los oxidantes primarios/secundarios de nitróxido/dióxido de cloro. El oxidante terciario se utiliza a una razón molar de aproximadamente 1,0 a 15 veces el contenido del supuesto aldehído de la celulosa oxidada, preferiblemente aproximadamente 5-10 veces. En una manera más conveniente para medir el oxidante terciario requerido necesario, el uso preferido de clorito de sodio debe caer dentro de aproximadamente 0,001 g de clorito de sodio/g de fibra a 0,2 g/g, preferiblemente de 0,01 a 0,09 g/g, calculándose el clorito sobre una base de material activo de 100%.

Una vez completada la estabilización, la celulosa se lava de nuevo y se puede secar si se desea. Alternativamente, los sustituyentes carboxilo se pueden convertir en otras formas catiónicas además de hidrógeno o sodio; p. ej., calcio, magnesio, o amonio.

Se había pensado que solo una adición de oxidante primario o catalizador al comienzo de la reacción sería suficiente puesto que la regeneración del oxidante primario permitiría que volviera a ser utilizado.

Dos elementos han sido motivo de preocupación: tiempo de reacción y la cantidad de capacidad de almacenamiento requerida para la reacción. Un tiempo de reacción más largo requiere más capacidad de almacenamiento.

El autor de la presente invención ha descubierto que es más difícil regenerar el catalizador activo (sal de oxamonio del precursor hidroxilamina) a medida que continúa la reacción de carboxilación y que es más difícil que el catalizador regenerado encuentre sitios reactivos en la celulosa a medida que continúa la reacción de carboxilación.

El autor de la presente invención descubrió que es necesario suministrar tanto el oxidante primario como el oxidante secundario a intervalos si la carboxilación requerida se va a alcanzar en un período de tiempo razonable con capacidad de almacenamiento razonable para la reacción y obtener una mayor carboxilación en tiempos de reacción razonables.

Se ha encontrado que algunos usos requieren niveles más altos de grupos carboxilo en las fibras de celulosa, por

ejemplo, 20 a 40 o 100 o más meq/100 g.

Las fibras de celulosa altamente carboxilados pueden refinarse y fibrilarse por medio de métodos convencionales para proporcionar láminas fibriladas, redes de micro/nano-fibrillas o micro- o nanofibrillas individualizadas. Las fibras altamente carboxiladas con o sin refinado y fibrilación adicionales son adecuadas para uso en hormigón, aplicaciones cosméticas, aplicaciones de suministro nutracéuticas y farmacéuticas.

En la siguiente discusión el dióxido de cloro se utiliza como agente oxidante secundario. El hidróxido de sodio y el bicarbonato o carbonato de sodio se utilizan para el ajuste del pH y el control dentro de un estrecho intervalo de pH. En una realización, el intervalo de pH es 8-11. En otra realización, el intervalo de pH es 9,25-10,5. En una realización, el intervalo de temperatura es de 40-45°C.

Se ha encontrado que con el fin de lograr altos niveles de grupos carboxilo en fibra de celulosa en un corto tiempo de reacción, la lechada de fibras se trata en varios reactores de carboxilación catalítica con adiciones de nueva aportación de catalizador, agente oxidante secundario y, una sustancia química de ajuste de pH en la entrada a cada reactor carboxilación catalítica. El catalizador activo es el ión oxamonio generada a partir de un compuesto amina cíclica con impedimento estérico descrito anteriormente. El nitróxido se puede obtener por oxidación de la correspondiente hidroxilamina o la amina. El tiempo en cada fase y el tamaño de cada fase dependerán de la velocidad de la reacción dentro de la fase. El número de fases dependerá de la cantidad de carboxilación requerida. Se estima que se requiere aproximadamente un reactor de carboxilación catalítica para cada adición de 10/meq/100 g de grupos carboxilo requeridos en las fibras de celulosa.

La lechada de fibras pasará a través de múltiples reactores de carboxilación catalítica. Hay una nueva adición de catalizador, dióxido de cloro y, si fuera necesario, base (solución tampón que contiene hidróxido de sodio) en la entrada de cada reactor de carboxilación catalítica. La serie de reactores de carboxilación catalítica puede ser un tubo principal o una serie de tubos con tubos de adición con válvula que incorporan el dióxido de cloro, el catalizador y el hidróxido de sodio al tubo. Las válvulas en los tubos de adición se pueden utilizar para cambiar la adición de los productos químicos de carboxilación en un reactor de carboxilación catalítica con respecto a la cantidad de carboxilación requerida en el reactor de carboxilación catalítica.

La suspensión de fibras de celulosa oxidada que sale del último reactor de carboxilación catalítica entra en una sola torre de estabilización para la etapa de estabilización ácida.

El procedimiento de carboxilación catalítica de fibras de celulosa en agua utilizando múltiples reactores de carboxilación catalítica se puede utilizar para obtener diferentes niveles de carboxilación por 100 g de fibras secadas en horno (OD). El procedimiento catalítico utiliza nitróxidos con impedimento estérico, sus aminas o hidroxilaminas precursoras para obtener la sal oxamonio oxidado como catalizador principal. El catalizador secundario es el dióxido de cloro. En el procedimiento de oxidación catalítica el nivel adecuado de catalizador y la cantidad requerida de dióxido de cloro se mezclan con las fibras de celulosa ya alcalinizadas. Las fibras de celulosa pueden ser alcalinizadas utilizando soluciones tampón que contienen hidróxido de sodio (o potasio), que contienen carbonato o bicarbonato. Una realización contiene mezclas de bases acuosas que contienen hidróxido, carbonato y bicarbonato.

Se pueden colocar en serie múltiples reactores o fases de carboxilación catalítica y las fibras de celulosa se pueden carboxilar en un procedimiento con reactor de carboxilación catalítica múltiple mediante la adición de las cantidades necesarias de catalizador, dióxido de cloro y base alcalina como fibras que entran en cada reactor o fase de carboxilación catalítica. El número de recipientes de reacción requeridos depende del nivel de carboxilación requerido. La lechada de pasta alcalina se acidula con un ácido adecuado tal como ácido sulfúrico, a medida que deja el reactor de carboxilación catalítica final. Como se señaló anteriormente los recipientes de reacción pueden ser secciones de un tubo o secciones de un solo tubo con puntos de entrada de sustancias químicas a lo largo del tubo para cada reactor de carboxilación catalítica. El tiempo de permanencia en cada reactor o sección de carboxilación catalítica puede ser de 10 segundos a 5 minutos. Los iones de clorito generados por reducción de dióxido de cloro en cada una de las etapas catalíticas estabilizan las fibras de pasta a pH ácido de 1-3,5 durante 1-3 horas. A continuación, en una realización el pH se cambia a 8-10 mediante la adición de la sustancia química base. En otra realización el pH se cambia a 8-9 mediante la adición de la sustancia química base.

Hay fases de estabilización después de las fases de carboxilación. Durante la fase de estabilización ningún grupo aldehído restante en las fibras de pasta de celulosa oxidada se convierte en grupos carboxilo. Al final de la fase de estabilización del procedimiento la suspensión de fibras se neutraliza, se lava, se deshidrata y se seca.

En una realización la oxidación catalítica puede tener lugar en cada reactor de carboxilación catalítica durante un tiempo de permanencia 10 segundos a 2 minutos. En otra realización de la oxidación catalítica puede tener lugar en cada cambio de reacción catalítica en un tiempo de espera 10 segundos a 5 minutos. La suspensión de fibras de celulosa acuosa que entra en la cámara de reacción catalítica se mezcla con la solución de nitróxidos de dióxido de cloro (oxidante secundario). En una realización, el pH de la mezcla es 8-11. En otra realización, el pH de la mezcla

## ES 2 459 416 T3

es de 9,25 a 10,05. La lechada de fibra de celulosa que sale del reactor de carboxilación catalítica final se mezcla con ácido sulfúrico diluido y peróxido de hidrógeno diluido (pH 3). Después de la oxidación catalítica, las fibras de pasta que contienen grupos aldehído y grupos carboxilo entran en la torre de estabilización. Los grupos aldehído presentes en las fibras de celulosa son convertidos en grupos carboxilo por los iones clorito en condiciones ácidas en la cámara de estabilización (pH 3). Los iones clorito se generan por reducción de dióxido de cloro en la cámara de reacción catalítica anterior. En una realización, la temperatura de reacción para el procedimiento es de 30-50°C. En otra realización, la temperatura de reacción para el procedimiento es de 40-45°C.

En la Figura 1 se muestra un diagrama de una realización de una planta. Los reactores o fases de carboxilación catalítica se muestran redondeados debido a que la unidad de oxidación está colocada en este caso dentro de una planta de blanqueo existente y el espacio es una consideración. Como se señaló anteriormente, las fases podrían ser parte de un solo tubo si hubiera suficiente espacio.

Se muestran las últimas cuatro fases de la planta de blanqueo 10. Estas son la primera unidad de dióxido de cloro 12, la fase de extracción 14, la segunda unidad de dióxido de cloro 16 y la segunda fase de extracción 18. En las fases ácidas con dióxido de cloro 12 y 16 el dióxido de cloro reacciona con la lignina y la hemicelulosa en la lechada de pasta para formar un producto de reacción, y en las fases de extracción alcalinas 14 y 18 el producto de reacción se elimina por tratamiento con hidróxido de sodio.

La lechada de pasta de la fase de extracción 18 fluye a una unidad de lavado 20 en la que los productos de reacción solubles se eliminan de la pasta.

La lechada de pasta entra a continuación en los reactores de carboxilación catalítica en los que la fibra de celulosa es tratada. Se muestran cuatro reactores o fases de carboxilación catalítica, pero puede haber tantos reactores o fases de carboxilación catalítica como se requiera para obtener la cantidad de carboxilación necesaria. Los reactores o fases de carboxilación catalítica están en serie y la suspensión de pasta fluye a través de ellos de la primera fase de carboxilación catalítica a la última fase de carboxilación catalítica y después a un procesamiento adicional.

El hidróxido de sodio u otra base del suministro de base 22 para ajustar el pH, el catalizador de suministro de catalizador 24 y el dióxido de cloro del suministro de oxidante secundario 26 se suministran a cada uno de los reactores de carboxilación catalítica 28A, 28B, 28C y 28D en el inicio de cada fase. La base se suministra a 30A, 30B, 30C y 30D a la entrada de los reactores de carboxilación catalítica 28A, 28B, 28C y 28D, respectivamente. Se muestra que el oxidante primario, el catalizador, y el oxidante secundario, el dióxido de cloro mostrados aquí, son suministrados a 32A, 32B, 32C y 32D a la entrada de los reactores de carboxilación catalítica 28A, 28B, 28C y 28D, respectivamente. Se pueden suministrar juntos como se muestra o por separado a la entrada de cada fase de oxidación.

Hay una válvula entre cada uno de los suministros y los reactores de carboxilación catalítica - la válvula 34 para el suministro de base 22, la válvula 36 para el suministro del catalizador 24 y la válvula 38 para el suministro del oxidante secundario 26 y hay válvulas 40A, 40B, 40C y 40D en el entrada de cada reactor de carboxilación catalítica y una válvula 42 después del último reactor de carboxilación catalítica.

Las fibras carboxiladas se estabilizan a continuación en una torre de estabilización 44. Se muestra una torre con dióxido de cloro que está siendo utilizada como torre de estabilización. El ácido sulfúrico de suministro de ácido sulfúrico 46 y el peróxido de hidrógeno de la fuente de peróxido de hidrógeno 48 se suministran a las fibras de pasta oxidadas antes de que las fibras entren en la sección de flujo ascendente 50 de la torre de estabilización 40. De nuevo hay una válvula 52 en la salida de suministro de ácido 46 y una válvula 54 en la salida de suministro de peróxido 48.

Las fibras carboxiladas se neutralizan a continuación, en la unidad de lavado 56 en la que las fibras se lavan con una solución de hidróxido de sodio y se deshidratan.

### Ejemplo 1

Veinte gramos secados al horno (DO) de fibras de celulosa blanqueada en una lechada acuosa al 12% se colocaron en una bolsa de polietileno. Se añadieron 8 g de carbonato de sodio (8,0 g) en 290 ml de agua desionizada (DI) a la bolsa y se mezclaron con las fibras. La lechada de fibras de celulosa en la bolsa se colocó en un baño de agua caliente. La temperatura inicial de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C. El pH inicial de la lechada de fibras de pasta fue 11,11.

### Fase catalítica 1

A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO (etilenglicol cetal de triacetoamina- nitróxido) con 95 ml de solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y esta solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro

## ES 2 459 416 T3

se agotó en 20 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 10,20 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

### Fase de estabilización

5 A continuación se añadió ácido sulfúrico diluido y se mezcló con la lechada de fibras de pasta para reducir el pH a 3-3,5. Después se añadieron 5 ml de solución al 30% de peróxido de hidrógeno acuoso a la lechada de fibras de pasta y se mezcló bien. Las fibras de pasta oxidadas catalíticamente se estabilizaron a un pH de 3-3,5 y una temperatura de 40°C durante 1 hora.

### 10 Neutralización

15 A continuación, se añadió a la lechada de fibras de pasta una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10% para elevar el pH a 8. Después, la lechada de fibras de pasta se filtró y se lavó con 500 ml de agua. Se determinó que el nivel de carboxilo en las fibras era de 15,56 meq/100 g.

### Ejemplo 2

20 Veinte gramos OD de fibras de celulosa blanqueada en una lechada acuosa al 12% se colocaron en una bolsa de polietileno. Se añadieron a la bolsa 8,0 g de carbonato de sodio en 290 ml de agua DI y se mezclaron con las fibras de pasta. La lechada de fibras de celulosa en la bolsa se colocaron en un baño de agua caliente. La temperatura inicial de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C. El pH inicial de la lechada de fibras de pasta fue 11,10.

### 25 Fase catalítica 1

30 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO, con 95 ml de solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y esta solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 15 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 10,31 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

### Fase catalítica 2

35 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO, con 95 ml de solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y esta solución se mezcló con la lechada de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 30 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,91 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

### Fase de estabilización

40 A continuación se añadió ácido sulfúrico diluido y se mezcló con la lechada de fibras de pasta para reducir el pH a 3-3,5. Después se añadieron 10 ml de solución al 30% de peróxido de hidrógeno acuoso a la lechada de fibras de pasta y se mezcló bien. Las fibras de pasta oxidadas catalíticamente se estabilizaron a un pH de 3-3,5 y una temperatura de 40°C durante 1 hora.

### 45 Neutralización

50 A continuación, se añadió una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10% a la lechada de fibras de pasta para elevar el pH a 8. Después, la lechada de fibras de pasta se filtró y se lavó con 500 ml de agua. Se determinó que el nivel de carboxilo en las fibras era de 24,68 meq/100 g.

### Ejemplo 3

55 Veinte gramos OD de fibras de pasta blanqueada como una lechada acuosa de 12% se colocó en una bolsa de polietileno. 8,0 g de carbonato de sodio en 290 ml de agua DI se añadió a la bolsa y se mezcla con las fibras de pasta. La lechada de fibras de celulosa en la bolsa se colocó en un baño de agua caliente. La temperatura inicial de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C. El pH inicial de la lechada de fibras de pasta fue 11,11.

### Fase catalítica 1

60 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 15 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 10,21 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

Fase catalítica 2

5 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 30 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,81 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

10 Fase catalítica 3

10 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 120 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,31 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

15 Fase de estabilización

20 A continuación el ácido sulfúrico diluido se añadió a y se mezcló con la lechada de fibras de pasta para reducir el pH a 3-3,5. También se añadieron 15 ml de solución al 30% de peróxido de hidrógeno acuoso y se mezclaron bien con la lechada de fibras de pasta. Las fibras de pasta oxidadas catalíticamente se estabilizaron a un pH de 3-3,5 y a 40°C durante 1 hora.

Neutralización

25 A continuación, se añadió a la lechada de fibras de pasta una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10% para elevar el pH a 8. Después, la lechada de fibras de pasta se filtró y se lavó con 500 ml de agua. Se determinó que el nivel de carboxilo en las fibras era de 37,39 meq/100 g.

Ejemplo 4

30 Veinte gramos OD de fibras de pasta blanqueada como una lechada acuosa de 12% se colocaron en una bolsa de polietileno. Se añadieron 8,0 g de carbonato de sodio en 290 ml de agua DI y se mezclaron con la lechada de fibras de celulosa en la bolsa. La lechada de fibras de celulosa en la bolsa se colocó en un baño de agua caliente. La temperatura inicial de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C. El pH inicial de la lechada de fibras de pasta fue 11,10.

Fase catalítica 1

40 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de una solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 20 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 10,32 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40° C.

45 Fase catalítica 2

45 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de una solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 35 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,83 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

50 Fase catalítica 3

55 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de una solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 60 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,48 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.

Fase catalítica 4

60 A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de una solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 20 minutos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 8,21 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 40°C.



## Fase de estabilización

Después se añadió y se mezcló ácido sulfúrico diluido con la lechada de fibras de pasta para reducir el pH a 3-3,5. También se añadieron 20 ml de una solución acuosa al 30% de peróxido de hidrógeno y se mezclaron bien con la lechada de fibras de pasta. Las fibras de pasta oxidadas catalíticamente se estabilizaron a un pH de 3-3,5 y a una temperatura de 40°C durante 1 hora.

## Neutralización

A continuación se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% a la lechada de fibras de pasta para elevar el pH a 8. La lechada de fibras de pasta se filtró y se lavó a continuación con 500 ml de agua. Se determinó que el nivel de carboxilo en las fibras era de 43,32 meq/100 g.

## Ejemplo 5

Veinte gramos OD de fibras de pasta blanqueada en forma de una lechada acuosa al 12% se colocaron en una bolsa de polietileno. Se añadieron 4,0 g de bicarbonato de sodio y 1,0 g de hidróxido de sodio en 266 ml de agua y se mezclaron con la lechada de fibras de pasta en la bolsa. La lechada de fibras de pasta de la bolsa se colocó en un baño de agua caliente. La temperatura inicial de la lechada de fibras de pasta fue de 52°C. El pH inicial de la lechada de fibras de pasta fue 10,6.

## Fase catalítica 1

A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 100 ml de solución de ClO<sub>2</sub> al 0,88% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 15 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,6 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 41,5°C.

## Fase catalítica 2

La lechada de pasta se calentó a 46,5°C y se añadieron y se mezclaron 0,5 g de hidróxido de sodio (pH= 10,7). A continuación se añadieron 100 ml de una solución de ClO<sub>2</sub> al 0,88% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 34 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,7 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 41,5°C.

## Fase catalítica 3

La lechada de pasta se calentó a 48,5°C y se añadieron y se mezclaron 0,5 g de hidróxido de sodio (pH= 10,1). A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 100 ml de una solución de ClO<sub>2</sub> al 0,88% y la solución se mezcló con la lechada de fibras de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 43 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,3 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 39,5°C.

## Fase catalítica 4

La lechada de pasta se calentó a 48,0°C y se añadieron y se mezclaron 0,75 g de hidróxido de sodio (pH= 10,3). A continuación se mezclaron 0,006 g del catalizador TAA-EGK-NO con 95 ml de una solución de ClO<sub>2</sub> al 0,53% y la solución se mezcló con la lechada de pasta. El dióxido de cloro se agotó en 71 segundos. El color amarillo de dióxido de cloro se desvanece lo que indica el agotamiento. El pH final de la lechada de fibras de pasta fue 9,2 y la temperatura final de la lechada de fibras de pasta fue de 38,0°C.

## Fase de estabilización

Después se añadió y se mezcló ácido sulfúrico diluido con la lechada de fibras de pasta para reducir el pH a 3-3,5. También se añadieron 20 ml de una solución acuosa al 30% de peróxido de hidrógeno y se mezclaron bien con la lechada de fibras de pasta. Las fibras de pasta oxidadas catalíticamente se estabilizaron a un pH de 3-3,5 y a una temperatura de 40°C durante 1 hora.

## Neutralización

A continuación se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10% a la lechada de fibras de pasta para elevar el pH a 8. La lechada de fibras de pasta se filtró y se lavó a continuación con 500 ml de agua. Se determinó que el nivel de carboxilo en las fibras era de 43,23 meq/100 g.

## ES 2 459 416 T3

Las siguientes tablas presentan ejemplos representativos.

En las siguientes Tablas 1 a 5, se carboxilaron 20 g OD de pasta kraft de madera blanda septentrional (NSKP) en una o más fases catalíticas según se muestra. El total de agua DI fue 450 ml. La pasta de control tenía un contenido de carboxilo inicial de 4,18 meq/100 g de pasta.

La Tabla 1 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 40°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se proporciona en forma del % sobre la fibra para cada fase. Incluye los ejemplos 1 - 4.

10

Tabla 1 - NSKP (GP) 40°C

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
1		8	11,28	0,03	95			20	20	15,6
					0,53					
					10,6					
					20					
2		8	11,1	0,03	95	95			45	24,68
					0,53	0,53				
					10,31	10,31				
					15	30				
3		8	11,11	0,03	95	95	95		165	37,39
					0,53	0,53	0,53			
					10,21	9,81	9,31			
					15	30	120			
4		8	11,1	0,03	95	95	95	95	1315	43,32
					0,53	0,53	0,53	0,53		
					10,32	9,83	9,48	8,21		
					20	35	60	1200		
5		8	11,1	0,03	60N	60N			25	13,4
					0,48	0,48				
					10,71	10,32				
					10	15				
6	3	6	9,88	0,03	60N	60N	60N		135	16,8
					0,48	0,48	0,48			
					9,50	9,25	9,10			
					20	40	75			
7		8	11,28	0,03	60N	60N	60N		55	18,35
					0,48	0,48	0,48			
					10,66	10,31	10,11			
					15	15	25			

ES 2 459 416 T3

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
8	4	7	10,01	0,05	60	60	60		45	20,96
					0,76	0,76	0,76			
					9,8	9,72	9,6			
					15	15	15			
9		16	11,08	0,03	95	95	95		80	29,83
					0,53	0,53	0,53			
					10,52	10,17	9,94			
					15	30	35			
10		16	11,1	0,03	95	95	95	95	175	38,72
					0,53	0,53	0,53	0,53		
					10,46	10,43	9,93	9,72		
					20	25	45	85		

La Tabla 2 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 30°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se proporciona en forma del % sobre la fibra para cada fase.

5

Tabla 2 NSKP (GP) 30°C

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
11	3	5	10,01	0,02	60	60			75	19,52
					0,76	0,76				
					9,84	9,68				
					30	45				
12	5	3	9,8	0,02	60	60			250	21,1
					0,76	0,76				
					9,5	9				
					70	180				
13		8	11,36	0,02	60	60	60		80	23,35
					0,76	0,76	0,76			
					10,7	10,5	10,2			
					15	20	45			
14	5	4	9,8	0,1	60	60			65	23,94

ES 2 459 416 T3

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
					0,79	0,79				
					9,7	9,4				
					30	35				
15	5	3	9,8	0,1	60	60			100	24,79
					0,76	0,76				
					9,52	9,11				
					40	60				
16		8	11,36	0,02	80	80	80		190	32,6
					0,76	0,76	0,76			
					10,56	10,15	9,82			
					25	45	120			

La Tabla 3 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 35°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se proporciona en forma del % sobre la fibra para cada fase.

5

Tabla 3 - NSKP (GP) 35°C

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
17		8	11,2	0,02	70	70	70		118	29,51
					0,76	0,76	0,76			
					10,56	10,15	9,82			
					18	30	70			

La Tabla 4 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 45°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se proporciona en forma del % sobre la fibra para cada fase.

ES 2 459 416 T3

Tabla 4 - NSKP - (GP) 45°C

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
18	3	6	9,88	0,03	60N	60N	60N		70	11,58
					0,48	0,48	0,48			
					9,55	9,29	9,11			
					15	20	35			

La Tabla 5 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 50°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se proporciona en forma del % sobre la fibra para cada fase.

5

Tabla 5 - NSKP (GP) 50°C

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
19	4	6	9,77	0,005	60	60			110	14,8
					0,76	0,76				
					9,64	9,48				
					35	75				
20	4	7	9,82	0,005	60	60			117	15,15
					0,76	0,76				
					9,7	9,52				
					37	80				
21	5	4,5	9,65	0,01	60	60			60	16,46
					0,76	0,76				
					9,42	9,25				
					30	30				
22	4	7	9,82	0,005	60	60			80	17,2
					0,76	0,76				
					9,70	9,52				
					35	45				
23	5	6	9,63	0,01	60	60			103	17,27
					0,76	0,76				
					9,5	9,33				
					35	68				
24	4	6	9,73	0,005	60	60			65	17,33

ES 2 459 416 T3

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
					0,76	0,76				
					9,64	9,49				
					30	35				
25	5	4,5	9,5	0,01	60	60			115	17,49
					0,76	0,76				
					9,37	9,16				
					35	80				
26	5	6	9,63	0,01	60	60			60	17,74
					0,76	0,76				
					9,45	9,36				
					30	30				
27	5	4	9,7	0,02	60	60			60	20,28
					0,76	0,76				
					9,53	9,3				
					20	40				
28	4	7	9,83	0,03	60	60	60		55	21,02
					0,76	0,76	0,76			
					9,71	9,62	9,47			
					10	20	25			
29		16	11,03	0,03	95	95	95		75	25,26
					0,53	0,53	0,53			
					10,42	10,01	9,88			
					15	25	35			
30		16	11,01	0,03	95	95	95	95	220	27,89
					0,53	0,53	0,53	0,53		
					10,44	10,06	9,89	9,71		
					10	15	30	165		

En las siguientes tablas 6-8, se descarboxilaron 20 g OD de pasta kraft de pino de la costa oeste en una o más fases catalíticas como se ha mostrado. El total de agua DI fue 450 ml.

5

La Tabla 6 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 30°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se proporciona en forma del % sobre la fibra para cada fase.

ES 2 459 416 T3

Tabla 6 - pino 30°C

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> g	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	Solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
31	5	1,5	9,6	0,2	60	60			635	23,95
					0,79	0,79				
					9	7,6				
					35	600				
32	2,52	5,72	10,4	0,2	60	60			40	23,97
					0,79	0,79				
					10,1	9,9				
					20	20				
33	5	3	9,8	0,2	60	60			60	24,79
					0,79	0,79				
					9,54	9,11				
					20	40				
34	24		8,1	0,2	60	60	60		900	29,05
					0,8	0,8	0,8			
					7,7	7,5	7,5			
					300	300	300			
35	2,52	5,72	10,4	0,2	60	60	60		80	32,18
					0,8	0,8	0,8			
					10,1	9,9	9,6			
					20	20	40			
36	24		8,1	0,2	60	60	60	60	1200	36,65
					0,8	0,8	0,8	0,8		
					7,7	7,4	7,5	7,3		
					300	300	300	300		
37	2,52	5,72	10,4	0,2	60	60	60	60	120	40,26
					0,8	0,8	0,8	0,8		
					10,1	9,9	9,6	9,2		
					20	20	30	50		

La Tabla 7 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 40°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se proporciona en forma del % sobre la fibra para cada fase. En los ejemplos

ES 2 459 416 T3

Tabla 7 - pino 40°C

Ej.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g	pH inicial	NO	solución de NaHCO <sub>3</sub> - ml <sup>1</sup>				Tiempo total seg.	Carboxilo sobre la fibra meq/100 g
				NaHCO <sub>3</sub> en solución - g <sup>1</sup>					
				Solución de ClO <sub>2</sub> - ml					
				ClO <sub>2</sub> en solución - %					
				pH_final					
				Tiempo min seg					
				1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
38		8,2	0,2	70		70	70	1200	21,88
				4		4	4		
				30	30	30	30		
				0,8	0,8	0,8	0,8		
				7,5	7,2	7,4	7,3		
				300	300	300	300		
39		8,2	0,2	70		70	70	1200	33,27
				8		10	4		
				60	60	60	60		
				0,8	0,8	0,8	0,8		
				7,5	7,2	7,4	7,3		
				300	300	300	300		

1- La adición de NaHCO<sub>3</sub> fue antes de la adición de ClO<sub>2</sub> en cada fase.

La Tabla 8 tiene ejemplos realizados a una temperatura de 50°C y utilizando TAA-EGK-NO (NO). El NO se da como el% de fibra para cada fase.

5

Tabla 8 - pino 50°C

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> G	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg	Carboxilo en fibra meq/100 g							
					ClO <sub>2</sub> en solución -%												
					pH_final												
					Tiempo min seg												
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase									
					40	18		8,1			0,2 tempo	60				300	10,94
												0,8					
7,7																	
300																	
41	18		8,1	0,2	60				300	12,28							
					0,8												
					7,7												
					300												
42	18		8,1	0,2 tempo	120				300	13,04							
					0,8												



ES 2 459 416 T3

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> G	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg	Carboxilo en fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución - %					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
					7,5					
					300					
43	18		8,1	0,2	120			300	14,98	
					0,8					
					7,5					
					300					
44	18		8,1	0,2	60	60		600	22,76	
					0,8	0,8				
					7,6	7,6				
					300	300				
45	18		8,1	0,2 tempo	60	60		600	22,86	
					0,8	0,8				
					7,7	7,4				
					300	300				
47	18		8,1	0,2	60	60	60	900	28,97	
					0,8	0,8	0,8			
					7,7	7,5	7,5			
					300	300	300			
49	24		8,1	0,2	60	60	60	1200	36,98	
					0,8	0,8	0,8			
					7,7	7,5	7,3			
					300	300	300			
Ej.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g	PH inicial	NO	Solución de NaHCO <sub>3</sub> - ml <sup>1</sup>				Seg Tiempo total	Carboxilo en fibra meq/100 g	
				NaHCO <sub>3</sub> en solución - g <sup>1</sup>						
				Solución de ClO <sub>2</sub> - ml						
				ClO <sub>2</sub> en solución - %						
				pH_final						
				Tiempo min sec						
				1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase			
46		8,1	0,2	70	70			600	25,08	
				8	8					
				90	90					
				0,8	0,8					
				7,5	7,2					

ES 2 459 416 T3

Ej.	NaHCO <sub>3</sub> G	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> G	pH inicial	NO	solución de ClO <sub>2</sub> - ml				Tiempo total seg	Carboxilo en fibra meq/100 g
					ClO <sub>2</sub> en solución -%					
					pH_final					
					Tiempo min seg					
					1 <sup>a</sup> fase	2 <sup>a</sup> fase	3 <sup>a</sup> fase	4 <sup>a</sup> fase		
				300	300					
48		8,2	0,2	70		70		900	30,33	
				8		8				
				60		60				
				0,8	0,8	0,8				
				7,5	7,5	7,5				
				300	300	300				

1 - La adición de NaHCO<sub>3</sub> fue antes de la adición de ClO<sub>2</sub> en cada fase.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una celulosa carboxilada fibrosa estable que comprende:  
5 carboxilar fibras de celulosa de pasta de madera en una suspensión acuosa alcalina carboxilando  
catalíticamente las fibras en al menos dos fases catalíticas de carboxilación en las que las fases de  
carboxilación catalítica están en serie y cada última fase de carboxilación catalítica carboxila adicionalmente  
las fibras carboxiladas de la fase de carboxilación catalítica anterior y  
10 la primera fase de carboxilación catalítica se proporciona con un precursor de oxidante primario, el catalizador  
de sal de oxamonio activo, seleccionado del grupo que consiste de nitroxidos heterocíclicos, sus  
correspondientes hidroxilaminas o sus correspondientes aminas, estable en condiciones alcalinas acuosas en  
las que los átomos de carbono adyacente al nitrógeno del nitroxido carecen de la sustitución de hidrógeno, y  
sus mezclas, un oxidante secundario para regenerar el catalizador activo; y una cantidad suficiente de  
15 material alcalino para hacer que las fibras tengan un pH alcalino de 8-11 al comienzo de la fase de  
carboxilación catalítica para carboxilar las fibras de celulosa; y  
en cada fase de carboxilación catalítica subsiguiente se proporcionan cantidades adicionales del precursor de  
catalizador activo, el oxidante secundario y, material alcalino para ajustar el pH a 8-11 para carboxilar  
adicionalmente las fibras de celulosa de la fase de carboxilación catalítica anterior  
20 teniendo las fibras de celulosa un nivel de carboxilación de 18 a 100 meq. por 100 g de pasta secada al  
horno.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el oxidante secundario es dióxido de cloro.
3. El método de la reivindicación 1, en el que hay de 2 a 10 fases de carboxilación catalítica.
- 25 4. El método de la reivindicación 1, en el que el precursor del catalizador de sal de oxamonio activo seleccionado del  
grupo que consiste de nitroxidos heterocíclicos, sus correspondientes hidroxilaminas o sus correspondientes aminas,  
el oxidante secundario para regenerar el catalizador activo; y el material alcalino se añaden al inicio de cada fase de  
carboxilación catalítica.
- 30 5. El método de la reivindicación 1, en el que el tiempo en cada fase de carboxilación catalítica es de 10 segundos a  
5 minutos.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la temperatura en el inicio de cada fase de carboxilación catalítica es  
35 de 25 a 65°C.
7. El método de la reivindicación 1, en el que el pH en el inicio de cada fase de carboxilación catalítica es 9-11,
8. El método de la reivindicación 1, en el que el material de base es una combinación de hidróxido de sodio y  
40 bicarbonato de sodio o carbonato de sodio.
9. El método de la reivindicación 1, en el que después de la última fase de carboxilación catalítica las fibras  
carboxiladas se estabilizan tratándolas adicionalmente en la suspensión acuosa con un agente estabilizante de  
peróxido, agente estabilizante de clorito, y un agente estabilizante ácido.
- 45 10. El método de la reivindicación 9, en el que los grupos aldehído en las fibras carboxiladas se convierten en  
grupos carboxilo.
11. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras carboxiladas están fibriladas.

