

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 287**

51 Int. Cl.:

D06M 13/388 (2006.01)

D06M 13/355 (2006.01)

C08B 15/04 (2006.01)

D21H 11/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14158950 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2784209**

54 Título: **Carboxilación catalítica multietapa de fibra de celulosa mercerizada**

30 Prioridad:

29.03.2013 US 201313853733

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

27.09.2017

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL PAPER CANADA PULP
HOLDINGS ULC (100.0%)
4000 421-7th Avenue S.W.
Calgary AB T2P 4K9, CA**

72 Inventor/es:

WEERAWARNA, S. ANANDA

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 634 287 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 multietapa de fibra de celulosa mercerizada

5 **Campo técnico**

Esta descripción se refiere a carboxilación de celulosa, y en particular a métodos de preparación de celulosa estable, fibrosa, mercerizada y carboxilada mediante carboxilación catalítica multietapa.

10 **Antecedentes**

En una técnica de carboxilación de fibra de celulosa, la fibra de celulosa de celulosa blanqueada se carboxila en una lechada o suspensión acuosa por medio de adición de un oxidante primario que consiste en un nitróxido cíclico que carece de átomos de hidrógeno sustituibles en cualquiera de los átomos de carbono adyacentes al nitrógeno de nitróxido. Se ha encontrado que los nitróxidos que tienen anillos de cinco y seis miembros son satisfactorios. Ambos anillos de cinco y seis miembros pueden tener un grupo metileno u otro átomo heterocíclico (p.ej. nitrógeno u oxígeno) en la posición 4 en el anillo, y ambos anillos pueden tener grupos sustituyentes en esta localización.

Un catalizador de nitróxido añadido al medio de reacción se convierte rápidamente en la sal de oxoamonio (oxidante primario) mediante un oxidante secundario tal como dióxido de cloro. El ion oxoamonio se une a continuación a un grupo hidroxilo primario o a un grupo hidroxilo de aldehído C-6 hidratado de una unidad de anhidroglucosa de celulosa sobre una fibra de celulosa. En un mecanismo de reacción propuesto en la bibliografía, un ion hidróxido extrae un protón, rompiendo así un enlace carbono-hidrógeno en la posición 6 de la unidad de anhidroglucosa sometida a oxidación. Se genera una molécula de la forma hidroxilamina del nitróxido con la formación de cada grupo aldehído de un grupo alcohol primario o formación de cada grupo carboxilo a partir de un grupo aldehído hidratado. La forma hidroxilamina debe convertirse a continuación en la forma nitróxido mediante una sola transferencia de electrones a una molécula de dióxido de cloro. La forma nitróxido del catalizador debe convertirse (oxidarse) a continuación en la forma de sal de oxoamonio (catalizador activo y oxidante primario) mediante una sola transferencia de electrones a dióxido de cloro. En cada caso, el dióxido de cloro se reduce a ión clorito.

Los nitróxidos pueden formarse in situ por oxidación de las respectivas hidroxilaminas o aminas. Las sales de oxoamonio de los nitróxidos se generan por oxidación de nitróxidos in situ por el oxidante secundario. La sal de oxoamonio del nitróxido es el oxidante primario así como el catalizador activo para la carboxilación de celulosa. Las sales de oxoamonio son generalmente inestables y tienen que ser generadas in situ a partir de precursores hidroxilamina o amina de nitróxido más estables. El nitróxido se convierte en una sal de oxoamonio, a continuación se reduce a una hidroxilamina durante las reacciones de carboxilación de celulosa. La sal de oxoamonio se regenera continuamente por la presencia de un oxidante secundario, tal como dióxido de cloro. En general, puesto que el nitróxido no se consume irreversiblemente en la reacción de oxidación, sólo se requiere una pequeña cantidad de la misma. Más bien, durante el curso de la reacción, es el oxidante secundario el que se agotará.

En los procedimientos de carboxilación de celulosa, los elementos de interés incluyen la duración del 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. Otros elementos de interés incluyen las concentraciones de reactivo (p.ej., de catalizador, oxidante secundario, etcétera), condiciones óptimas de reacción (p.ej., pH y temperatura), etcétera.

Si se desea un nivel de carboxilo de 2-12 miliequivalentes (meq) por 100 g de fibra de celulosa secada en horno (OD), generalmente es suficiente una única reacción catalítica con un breve tiempo de reacción y una capacidad mínima de almacenamiento de retención. Sin embargo, para muchas aplicaciones de celulosa fibrosa carboxilada, son preferibles niveles más altos de carboxilación, p.ej. 20 meq, 40 meq, 100 meq, o incluso más meq/100 g.

Se pensó que sólo una adición de oxidante primario o catalizador al comienzo de la reacción sería suficiente para conseguir un nivel deseado de carboxilación debido a que la regeneración del oxidante primario permitiría su reutilización.

Sin embargo, tal como se describe en la solicitud de Patente de Estados Unidos copendiente con Núm. de Serie 13/604.331 del autor de la presente invención, se descubrió que es más difícil regenerar el catalizador activo (es decir, la sal de oxoamonio del precursor de hidroxilamina) a medida que la reacción de carboxilación continúa, y que es más difícil para el catalizador regenerado encontrar sitios reactivos sobre la celulosa a medida que prosigue la reacción de carboxilación.

Por consiguiente, en la solicitud anteriormente mencionada, se describen métodos de carboxilación en los que tanto el oxidante primario como el oxidante secundario se suministran a intervalos. En particular, se lograron altos niveles de carboxilación de fibras de celulosa nativas (es decir no mercerizadas) en un procedimiento continuo de flujo rápido que utiliza múltiples reactores de carboxilación catalítica con tiempos de reacción cortos (por ejemplo,

menores de 5 minutos) y, por tanto, bajos volúmenes de almacenamiento de retención.

Un reto continuo, sin embargo, es proporcionar mayores niveles de carboxilación de una manera más rentable.

5 Compendio

Las fibras de celulosa blanqueadas y mercerizadas que contienen tanto celulosa I como celulosa II y menor cristalinidad son más reactivas hacia la carboxilación catalítica que las fibras de celulosa blanqueadas nativas (no mercerizadas) que contienen sólo celulosa I con mayor cristalinidad y proporcionan fibras de celulosa altamente carboxiladas (más de 20 meq/100 g de fibras) que contiene formas tanto de celulosa I como de celulosa II más fácilmente con tiempos de reacción cortos.

Se describen métodos de carboxilación catalítica multietapa de fibras de celulosa mercerizada, y las composiciones producidas por los mismos.

En los métodos ilustrativos de acuerdo con la presente descripción, las fibras de celulosa mercerizada son carboxiladas por carboxilación catalítica en una suspensión acuosa alcalina en una serie continua de al menos dos etapas sucesivas de carboxilación, carboxilando las fibras mercerizadas en la posición C-6 de la unidad de anhidroglucosa, carboxilando adicionalmente cada etapa posterior las fibras de la etapa anterior. En cada etapa, el pH se ajusta a aproximadamente 8-11, y se añaden cantidades de nueva aportación de un precursor de un catalizador de sal de oxoammonio activo y un oxidante secundario adaptado para generar el catalizador activo suficiente para efectuar la carboxilación. El precursor se selecciona del grupo que consiste en nitróxidos heterocíclicos en los que los átomos de carbono adyacentes al nitrógeno del nitróxido carecen de sustitución de hidrógeno, sus correspondientes aminas e hidroxilaminas y mezclas de los mismos y es estable bajo condiciones alcalinas acuosas. En algunos métodos, después de la última etapa de carboxilación catalítica, las fibras carboxiladas mercerizadas se estabilizan tratando las fibras con un agente estabilizante en condiciones adecuadas para convertir los grupos aldehído presentes en las fibras en grupos carboxilo, tal como en una torre estabilizadora bajo condiciones ácidas a tiempos y temperaturas adecuadas para efectuar la estabilización.

Las composiciones ilustrativas de acuerdo con la presente descripción incluyen celulosa mercerizada, carboxilada, fibrosa, estable, que tiene al menos 12 meq/100 g de sustitución de carboxilo, en donde los grupos carboxilo están situados en la posición C-6 de las unidades de anhidroglucosa. En algunas composiciones, la celulosa mercerizada incluye al menos 20% de celulosa II. En algunas composiciones, la celulosa mercerizada tiene al menos 40 meq/100 g, o incluso al menos 80 meq/100 g, de sustitución de carboxilo. En algunas composiciones, la celulosa mercerizada está sustancialmente exenta de grupos aldehído.

Los conceptos, características, métodos y configuraciones de componentes brevemente descritos anteriormente se aclaran con referencia a los dibujos adjuntos y la siguiente descripción detallada.

40 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama parcialmente esquemático de un sistema de carboxilación de cuatro etapas ilustrativo adecuado para realizar métodos, de acuerdo con la presente descripción.

45 Descripción detallada

Los métodos ilustrativos de acuerdo con la presente descripción consiguen altos niveles de carboxilación (18-100 meq/100 g o superior) de fibra de celulosa en forma de fibra de pasta de madera celulósica blanqueada y mercerizada, en un procedimiento continuo de flujo rápido que utiliza reactores de carboxilación catalítica múltiple con tiempos de reacción cortos (por ejemplo, menores de 5 minutos) y, por tanto, bajos volúmenes de almacenamiento de retención.

Se describen varios métodos de carboxilación catalítica multietapa de fibras de celulosa nativas en la solicitud co-pendiente antes mencionada del autor de la presente invención, incluyendo métodos que utilizan fibra de celulosa nativa como material de partida, TEMPO y/o TAA-EGK-NO como catalizador y dióxido de cloro como oxidante secundario. Sin embargo, la velocidad de carboxilación tiende a disminuir a medida que se producen mayores niveles de oxidación catalítica del grupo hidroxilo C-6, p.ej. por encima de aproximadamente 40 meq/100 g. Sin estar limitado por la teoría, se cree que el incremento de los tiempos de reacción en etapas de carboxilación posteriores son atribuibles, al menos en parte, a una disminución de sitios de oxidación fácilmente accesibles. En particular, se cree que la carboxilación se produce inicialmente principalmente sobre la superficie de la fibra, accediendo el catalizador activo a continuación a las microfibrillas a través de la pared de la fibra de celulosa.

El autor de la presente invención ha descubierto, sin embargo, que la mercerización de fibras de celulosa nativas produce un material de partida que es más reactivo en un procedimiento continuo de carboxilación catalítica con múltiples etapas catalíticas, en comparación con un material de partida compuesto sólo de fibras de celulosa nativas. La mayor reactividad de fibras de celulosa nativa mercerizadas al menos parcialmente (p.ej., fibras que consisten en

más de aproximadamente 20% de celulosa II) da como resultado tasas de carboxilación más altas en reactores catalíticos con un tiempo de retención de menos de aproximadamente 5 minutos.

5 La celulosa es biosintetizada en una forma metaestable, la celulosa I, que consiste en microfibrillas cristalinas y dominios amorfos. Como tal, la celulosa nativa consiste enteramente en celulosa I, que puede hacerse que experimente una transición irreversible a una forma más termodinámicamente estable, la celulosa II, como resultado de un procedimiento químico denominado mercerización. La mercerización implica el tratamiento de celulosa con un agente de mercerización, tal como una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino de concentración suficiente (p.ej., NaOH acuoso que tiene una concentración de al menos 11% en peso) para producir un hinchamiento intracristalino seguido de recuperación, por ejemplo eliminando o neutralizando el agente de mercerización y lavando la fibra mercerizada. Se pueden controlar las variables en el procedimiento de mercerización (p.ej., concentración alcalina, temperatura, tiempo de tratamiento, etc.) para producir una fibra parcialmente mercerizada, es decir, una fibra que consiste tanto en celulosa I como en celulosa II. En este caso, la mercerización también se denomina "alcalinización" y denota que al menos parte de la forma de celulosa I se ha convertido en celulosa II. En otras palabras, "mercerizado" se utiliza en la presente memoria para referirse a celulosa nativa que ha sido al menos parcialmente convertida en celulosa II.

20 El autor de la presente invención ha descubierto que las fibras de pasta de celulosa nativa por debajo de una consistencia de aproximadamente 4% en concentraciones de hidróxido de sodio de aproximadamente 11-25% producen fibras de celulosa parcialmente mercerizadas que pueden ser oxidadas catalíticamente en un procedimiento continuo multietapa para producir partículas parcialmente mercerizadas y altamente carboxiladas. Sin estar limitado por la teoría, se cree que la mayor reactividad de las fibras de celulosa nativa parcialmente mercerizadas es, al menos en parte, atribuible a la cristalinidad de las fibras (en comparación con fibras de celulosa nativas que consisten en celulosa I).

25 Por consiguiente, los métodos de acuerdo con la presente descripción proporcionan grupos carboxilo adicionales a una fibra de celulosa de celulosa blanqueada y mercerizada para proporcionar una fibra de celulosa de celulosa carboxilada. Por ejemplo, en algunos métodos, se utiliza como material de partida una pasta kraft de madera blanda blanqueada septentrional (NBSK) que ha sido premercerizada, tal como NBSK que ha sido tratada con un agente de mercerización adecuado. En algunos métodos, se utiliza pasta kraft de madera blanda blanqueada meridional (SBSK) pre-mercerizada. Las fibras de celulosa de celulosa blanqueada tienen típicamente un contenido de carboxilo de 5 meq/100 g o menos. Como se ha indicado anteriormente, algunos usos de la fibra de celulosa de celulosa carboxilada requieren mayores niveles de carboxilación. Por consiguiente, tales métodos pueden emplearse para proporcionar tales altos niveles de carboxilación. En una realización, el procedimiento proporciona una fibra de celulosa de celulosa mercerizada que tiene un contenido de carboxilo total de hasta 150 meq/100 g. En otra realización, el procedimiento proporciona una fibra de pasta de madera celulósica mercerizada que tiene un contenido de carboxilo total de hasta 100 meq/100 g. En otra realización, el procedimiento proporciona una fibra de pasta de madera celulósica mercerizada que tiene un contenido de carboxilo total de hasta 70 meq/100 g. En otra realización, el procedimiento proporciona una fibra de pasta de madera celulósica mercerizada que tiene un contenido de carboxilo total de hasta 50 meq/100 g. En otra realización, la fibra de pasta de madera celulósica mercerizada tiene un contenido de carboxilo total de hasta 40 meq/100 g. En otra realización, la fibra de pasta de madera celulósica mercerizada tiene un contenido de carboxilo total de 25 a 30 meq/100 g.

45 La madera para las fibras de pasta de madera puede ser cualquier madera blanda o madera dura, incluyendo pino, abeto, alerce, abeto Douglas, abeto, cicuta, tsuga, secuoya, álamo temblón, tilo, haya, abedul, álamo, olmo, eucalipto, mezclas de los mismos, etcétera. La madera puede ser convertida en pasta de celulosa por medio de cualquier procedimiento de fabricación de pasta de celulosa, tal como kraft o sulfito. La fibra de pasta de madera puede ser blanqueada a continuación por medio de cualquier procedimiento de blanqueo convencional.

50 En los procedimientos de acuerdo con la presente descripción, el material de partida es fibra de celulosa al menos parcialmente mercerizada, tal como fibra que consiste en al menos aproximadamente 20% de celulosa II. El material de partida en tales métodos se puede obtener en forma de fibra de pasta de celulosa parcialmente mercerizada que tiene una proporción deseada de celulosa II, o se puede producir por medio de un procedimiento de alcalinización realizado en fibra de pasta de celulosa nativa.

55 Aunque en general, la madera para las fibras de pasta de madera puede ser la indicada anteriormente, y se puede utilizar cualquier agente mercerizante adecuado en cualquier procedimiento de mercerización adecuado, se encontró que la realización de la alcalinización con fibras de celulosa NBSK nativa con una consistencia por debajo de aproximadamente 4% en las concentraciones acuosas de hidróxido de sodio del 14-18% a 50°C o más durante períodos de 15-30 minutos produce pastas parcialmente mercerizadas (p.ej., con al menos aproximadamente 20% de celulosa II) con una reactividad más rápida hacia la carboxilación catalítica. La realización de la alcalinización a temperaturas más bajas generalmente requiere tiempos de almacenamiento más largos para alcanzar niveles de mercerización equivalentes. Por ejemplo, la alcalinización a concentraciones de hidróxido de sodio del 9-18% por debajo de aproximadamente 40°C requiere aproximadamente 10-12 horas para obtener pastas parcialmente mercerizadas que exhiban un incremento de reactividad similar.

En tales métodos, la fibra de pasta de madera celulósica blanqueada y mercerizada se carboxiliza por medio de carboxilación catalítica multietapa. Este procedimiento se efectúa en general oxidando la fibra mercerizada en una lechada o suspensión acuosa por medio de la 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 al nitrógeno del nitróxido. Se ha encontrado que son satisfactorios los nitróxidos que tienen anillos tanto de cinco como de seis miembros. Ambos anillos de cinco y seis miembros pueden tener un grupo metileno u otro átomo heterocíclico seleccionado entre nitrógeno u oxígeno en la posición cuatro del anillo, y ambos anillos pueden tener grupos sustituyentes en esta posición. Es importante que el nitróxido elegido sea estable en un ambiente alcalino acuoso en el intervalo de pH de aproximadamente 8 a 11.

Se ha encontrado que es adecuado un grupo grande de compuestos de nitróxido. Los ejemplos incluyen radical libre 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi (TEMPO), así como 2,2,2',2',6,6,6',6'-octametil-4,4'-bipiperidinil-1,1'-dioxi (BI-TEMPO, un producto fijado en una relación de imagen especular a TEMPO), y compuestos con sustitución en la posición 4 de TEMPO, tales como radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-metoxipiperidinil-1-oxi, radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-benciloxipiperidinil-1-oxi, radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidinil-1-oxi, radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-acetilaminopiperidinil-1-oxi y radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidon-1-oxi. Otros ejemplos incluyen el radical libre 3,3,5,5-tetramilmorfolina-1-oxi (TEMMO), un nitróxido con un segundo heteroátomo en el anillo en la posición 4 (con respecto al átomo de nitrógeno), radical libre 3,4-deshidro-2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-1-oxi, un nitróxido que no tiene un anillo saturado, etcétera. Adicionalmente, son adecuados los compuestos anulares de seis miembros con doble sustitución en la posición 4 y pueden ser preferidos en algunos casos debido a su relativa facilidad de síntesis y coste más bajo. Un ejemplo de tal compuesto es triacetoamina-etilenglicol cetal-nitróxido (TAA-EGK-NO), el cetal cíclico de etileno del radical libre de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona-1-oxi; otros ejemplos de tales compuestos incluyen etileno, propileno, y acetales cíclicos de neopentilo del radical libre 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona-1-oxi. Un ejemplo de compuesto de anillo de cinco miembros adecuado es el radical libre de 2,2,5,5-tetrametil-pirrolidinil-1-oxi.

Los compuestos antes mencionados sólo deben considerarse como ejemplos de los numerosos representativos de los nitróxidos adecuados para su uso.

Los nitróxidos adecuados para su uso en los métodos descritos en la presente memoria pueden formarse in situ por oxidación de las correspondientes hidroxilaminas y/o aminas respectivas de cualquiera de los productos de radicales libres de nitróxido. La forma activa del catalizador, u oxidante primario, en tales reacciones de oxidación catalítica son las sales de oxoamonio (también denominadas "oxamonio") de los nitróxidos, que se generan a partir de los nitróxidos (y, como se ha indicado anteriormente, los nitróxidos se generan a partir de las respectivas hidroxilaminas/aminas), generalmente por un oxidante secundario tal como dióxido de cloro. En general, el nitróxido no se consume irreversiblemente en la reacción de oxidación, y por lo tanto sólo se requiere una pequeña cantidad del mismo. Más bien, es el oxidante secundario que se agota durante el transcurso de la reacción. En una realización, la cantidad de nitróxido requerida está en el intervalo de aproximadamente 0,005% a 1,0% en base a la cantidad de celulosa presente. En otra realización, la cantidad de nitróxido requerida es de aproximadamente 0,02 a 0,25%. Se conoce que el nitróxido oxida preferentemente el hidroxilo primario situado en C-6 del radical anhidroglucosa de la celulosa.

En los experimentos comentados en la presente memoria, se utiliza TEMPO o TAA-EGK-NO como nitróxido.

El nitróxido puede premezclarse en primer lugar con una porción de un dióxido de cloro acuoso para formar una solución homogénea antes de la adición a la suspensión de fibra mercerizada. Opcionalmente, se puede emplear agitación ultrasónica, por ejemplo para aumentar la velocidad de disolución. Se puede permitir que la reacción de carboxilación continúe durante un periodo 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. La temperatura de la reacción dependerá de algunas consideraciones competitivas. Por ejemplo, una temperatura más alta aumentará la velocidad de reacción pero reducirá el D.P. de la celulosa y también puede degradar el dióxido de cloro a pH alcalino alto.

En general, la suspensión de fibra mercerizada pasa a través de varios reactores de carboxilación catalítica, con una adición de nueva aportación de catalizador, agente oxidante secundario y, si fuera necesario, un producto químico de ajuste del pH (típicamente una solución tampón alcalina) en la entrada a cada reactor de carboxilación catalítica. El catalizador activo es el ion oxoamonio generado a partir de un compuesto amina cíclica con impedimento estérico descrito anteriormente. El nitróxido puede obtenerse por oxidación de la correspondiente hidroxilamina o la amina. El tiempo en cada etapa, y el tamaño de cada etapa, dependerá de la velocidad de la reacción dentro de la etapa. El número de etapas dependerá de la cantidad de carboxilación requerida. Basándose en experimentos, se estima que se requiere aproximadamente un reactor de carboxilación catalítica para cada adición de 10 meq/100 g de grupos carboxilo requeridos sobre las fibras de celulosa mercerizada.

En los procedimientos de carboxilación catalítica multietapa de la presente descripción, se utiliza típicamente dióxido de cloro como oxidante secundario, pero se puede utilizar alternativamente hipoclorito de sodio o bromuro de sodio, o combinaciones de los mismos; y otras alternativas más incluyen sales de sodio o potasio de ácido de Caro

combinadas con bromuro de sodio, o sales de sodio o potasio de ácido peracético combinadas con bromuro de sodio, y así sucesivamente. En los experimentos comentados en la presente memoria, se utiliza dióxido de cloro, una mezcla de dióxido de cloro y cloro, o una mezcla de hipoclorito de sodio y bromuro de sodio, como agente oxidante secundario. La solución tampón es típicamente una solución de hidróxido de sodio, pero se puede utilizar bicarbonato o carbonato de sodio, o mezclas de los mismos, para el ajuste y el control del pH dentro de un estrecho intervalo de pH. El intervalo de pH es de 8 a 11. En una realización, el intervalo de pH es de 9,25 a 10,5.

En la práctica, la serie de reactores de carboxilación catalítica puede ser un tubo principal o una serie de tubos con tubos de adición con válvulas que llevan el dióxido de cloro, el catalizador y la solución de hidróxido de sodio al tubo o a los tubos. Las válvulas en los tubos de adición pueden usarse para cambiar la adición de los productos químicos de carboxilación en un reactor de carboxilación catalítica a la cantidad de carboxilación requerida en el reactor de carboxilación catalítica. El tiempo empleado en cada reactor o sección de carboxilación catalítica puede ser de 10 segundos a 5 minutos, según sea necesario. En una realización, el pH se ajusta a 8-10 mediante la adición de un producto químico de base antes de la siguiente etapa catalítica. En otra realización, el pH se ajusta a 8-9 mediante la adición de la sustancia química de base.

Después de la carboxilación catalítica, la fibra se trata con un agente estabilizante adaptado para convertir grupos sustituyentes, tales como aldehídos y cetonas, en grupos hidroxilo o carboxilo. Las pastas oxidadas con nitróxido no estabilizado pueden presentar una reversión de color objetable y están sujetas a autoentrecruzamiento al secarse, reduciendo de este modo su capacidad para volverse a dispersar.

Los agentes estabilizantes adecuados incluyen agentes reductores o uno o más agentes oxidantes adicionales. Los ejemplos de agentes reductores incluyen borohidruros de metales alcalinos. El borohidruro de sodio (NaBH_4) es favorable desde el punto de vista del coste y la disponibilidad. Sin embargo, son también adecuados otros borohidruros tales como LiBH_4 , o cianoborohidruros de metales alcalinos tales como NaBH_3CN . También son adecuadas mezclas, tales como NaBH_4 mezclado con LiCl para formar un agente reductor. Cuando se utiliza NaBH_4 para la reducción, éste está generalmente presente en una cantidad entre aproximadamente 0,1 y 100 g/L. Una cantidad preferida sería de aproximadamente 0,25 a 5,0 g/L y una cantidad más preferida de aproximadamente 0,5 a 2,0 g/L. En base al contenido de celulosa, la cantidad de agente reductor debe estar en el intervalo de aproximadamente 0,1% a 4,0% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1,0 a 3,0%. La reducción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o superior durante un tiempo entre 10 minutos y 10 horas, preferiblemente entre aproximadamente 30 minutos y 2 horas.

Agentes oxidantes adecuados utilizados como estabilizadores incluyen cloritos de metales alcalinos, tales como clorito de sodio, que pueden ser favorables debido a un coste comparativamente más bajo. Otros compuestos que pueden servir bien como oxidantes incluyen permanganatos, ácido crómico, bromo y óxido de plata. Una combinación de dióxido de cloro y peróxido de hidrógeno es también un oxidante adecuado, tal como cuando se utiliza en el intervalo de pH designado para el clorito de sodio. La oxidación utilizando clorito de sodio puede llevarse a cabo a un pH en el intervalo de aproximadamente 1,5-5,0, preferiblemente 2,0-4,0, a temperaturas entre aproximadamente 25° y 90°C durante tiempos de aproximadamente 5 minutos a 50 horas, preferiblemente aproximadamente 10 minutos a 2 horas. Un factor que puede favorecer el uso de un agente oxidante frente a un agente reductor es el resultado final deseado de una etapa de estabilización. Por ejemplo, cuando se utiliza un agente oxidante, los grupos aldehído de la celulosa oxidada se convierten en grupos carboxilo adicionales, dando como resultado un producto más altamente carboxilado. Tales oxidantes estabilizantes se denominan a veces "oxidantes terciarios" para distinguirlos de la sal de oxoamonio del oxidante primario y secundario de nitróxido o dióxido de cloro. Tales "oxidantes terciarios" se usan a una razón molar de aproximadamente 1,0 a 15 veces el presunto contenido de aldehído de la celulosa oxidada, preferiblemente de aproximadamente 5 a 10 veces. En una manera más conveniente de medir el oxidante terciario requerido, el uso preferido de clorito de sodio debería 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 100% de material activo.

En la práctica, la suspensión de fibra mercerizada oxidada que sale del último reactor de carboxilación catalítica puede entrar posteriormente en una única torre de estabilización para una etapa de estabilización ácida, en la que cualquier grupo aldehído que queda en las fibras de celulosa oxidada se convierte en un grupo carboxilo. Al final de la etapa de estabilización, la suspensión de fibra se neutraliza, se lava, se deshidrata y se seca.

Opcionalmente, se puede evitar la estabilización, por ejemplo para obtener aldehído y grupo funcional carboxilo que contiene fibras de celulosa parcialmente mercerizadas.

Después de completar (opcionalmente) 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 de sal además de sodio; p.ej., potasio, calcio, magnesio o amonio.

En experimentos que emplean los métodos comentados anteriormente, se ha utilizado la carboxilación catalítica de fibras de celulosa mercerizada en agua utilizando múltiples reactores de carboxilación catalítica para obtener diferentes niveles de carboxilación por 100 g de fibras secadas al horno (OD). Los procedimientos catalíticos

utilizaron nitróxidos con impedimento estérico y/o sus aminas o hidroxilaminas precursoras, para obtener la sal de oxoamonio oxidado como catalizador primario. El catalizador secundario utilizado era dióxido de cloro. En los procedimientos de oxidación catalítica, los niveles adecuados de catalizador y la cantidad necesaria de dióxido de cloro se mezclan con las fibras de celulosa ya alcalinizadas. Las fibras de celulosa se pueden alcalinizar 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.

Un diagrama parcialmente esquemático de una realización de un sistema de carboxilación, en forma de una planta, se muestra en la Fig. 1. Los reactores, o etapas, de carboxilación catalítica se muestran redondeados debido a que la unidad de oxidación representada en la Fig. 1 es incorporada, en esta realización, en una planta de blanqueo existente (indicada generalmente en 10), y el espacio es una consideración. Sin embargo, otras configuraciones de los diversos reactores, conexiones y conductos entre ellos, y otros componentes de la unidad, pueden asumir cualquier disposición y forma adecuadas. Como se ha indicado anteriormente, las etapas podrían ser parte de un tubo único en otras realizaciones compatibles con esta descripción.

Se muestran las últimas cuatro etapas de la planta 10 de blanqueo. Éstas incluyen una primera unidad de dióxido de cloro 12, una etapa de extracción 14, una segunda unidad de dióxido de cloro 16 y una segunda etapa de extracción 18. En las etapas ácidas de dióxido de cloro 12 y 16, el dióxido de cloro reacciona con la lignina y la hemicelulosa en una suspensión de pasta de madera para formar un producto de reacción y en las etapas de extracción alcalinas 14 y 18 el producto de reacción se elimina por tratamiento con hidróxido de sodio. La suspensión de pasta de la etapa de extracción 18 fluye hacia un lavador 20 en el que los productos de reacción solubles se eliminan de la pasta. La mercerización de fibras de celulosa se puede realizar en cualquiera de las etapas de extracción 14, 18, o en una etapa adicional no mostrada en la Fig. 1, tal como una etapa/unidad de extracción adicional o se puede utilizar cualquier etapa/unidad de mercerización adecuada situada aguas arriba o aguas abajo del lavador 20, para la mercerización de fibras de celulosa antes de la carboxilación catalítica. Dependiendo del método de mercerización, se pueden incorporar componentes estructurales adicionales, tales como reactores, baños, etcétera, en la configuración mostrada en la Fig. 1. Opcionalmente, en algunas realizaciones, las fibras de celulosa mercerizada adecuadas para carboxilación catalítica se obtienen por otros métodos, mediante sistemas separados, etcétera.

La suspensión de pasta mercerizada entra a continuación en los reactores de carboxilación catalítica en los que se trata la fibra de pasta. Se muestran cuatro reactores o etapas de carboxilación catalítica, pero puede haber tantos reactores o etapas de carboxilación catalítica como se requiera para obtener la cantidad de carboxilación necesaria. En general, el volumen de cada reactor catalítico se puede determinar por el caudal másico de la suspensión de pasta y el tiempo de retención requerido para el consumo completo del oxidante secundario añadido. De acuerdo con los métodos de la presente descripción, son adecuados tiempos de retención de menos de cinco minutos para cada reactor catalítico. Como se observa en la Fig. 1, p.ej. "1ª Etapa" "2ª Etapa", etc., los reactores o etapas de carboxilación catalítica están en serie, y la suspensión de pasta fluye a través de ellos desde la primera etapa de carboxilación catalítica hasta la última etapa de carboxilación catalítica y a continuación hasta el procesamiento posterior.

El hidróxido de sodio u otra base se suministra desde el suministro de base 22 para ajustar el pH. El catalizador del 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 al comienzo de cada etapa. La base se suministra a 30A, 30B, 30C y 30D en la entrada de los reactores de carboxilación catalítica 28A, 28B, 28C y 28D, respectivamente. El oxidante primario, el catalizador y el oxidante secundario (p.ej., dióxido de cloro) se muestran suministrados en 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 etapa de oxidación.

Existe una válvula entre cada uno de los suministros y los reactores de carboxilación catalítica - válvula 34 para el suministro de base 22, válvula 36 para el suministro de catalizador 24 y válvula 38 para el suministro de oxidante secundario 26 y hay válvulas 40A, 40B, 40C y 40D en la 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 estabilizadora 44. Se muestra una torre de dióxido de cloro que se utiliza como torre de estabilización. El ácido sulfúrico del 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 44. De nuevo, hay una válvula 52 en la salida del suministro de ácido 46 y una válvula 54 en la salida del suministro de peróxido 48.

Las fibras carboxiladas se neutralizan a continuación en el lavador 56 en el que las fibras se lavan con una solución de hidróxido de sodio y se deshidratan. Las fibras de celulosa mercerizada y carboxilada se pueden usar en forma húmeda o secarse según se requiera, y se pueden transportar a componentes adicionales del sistema aguas abajo, según se desee.

Los siguientes ejemplos resumen experimentos representativos de mercerización de fibras de pasta de celulosa de

acuerdo con los métodos y conceptos discutidos anteriormente.

Ejemplo de alcalinización 1: Alcalinización de fibra de celulosa a 35°C durante 30 minutos.

5 Se colocó pasta de celulosa NBSK sin secar (50,0 g base secada al horno) en una solución acuosa de hidróxido de sodio a una concentración de 9 a 18%. La alcalinización de la pasta de celulosa se realizó con 3% de consistencia de fibra. La suspensión de fibra se mantuvo a 35°C con mezclado lento durante 30 minutos. La suspensión de fibra se filtró a continuación. La masa de fibra se volvió a suspender en 1,5 litros de agua desionizada y se filtró. El procedimiento de lavado de fibras anterior se repitió tres veces.

10

Ejemplo de alcalinización 2: Alcalinización de fibra de celulosa a 25°C durante 12 horas.

15 Se colocó pasta de celulosa NBSK sin secar (50,0 g base secada al horno) en una solución acuosa de hidróxido de sodio a una concentración de 16%. La alcalinización de la pasta de celulosa se realizó con 3% de consistencia de fibra. La suspensión de fibra se mantuvo a 25°C con mezclado lento durante 12 horas. La suspensión de fibra se filtró a continuación. La masa de fibra se volvió a suspender en 1,5 litros de agua desionizada y se filtró. El procedimiento de lavado de fibras anterior se repitió tres veces.

20

Ejemplo de alcalinización 3: Alcalinización de fibras de celulosa a 50-70°C durante 30 minutos.

25 Se colocaron 50,0 g de una pasta de celulosa NBSK sin secar en una base secada al horno en una solución acuosa de hidróxido de sodio a una concentración de 14-18%. La alcalinización de la pasta de celulosa se realizó con 3% de consistencia de fibra. La suspensión de fibra se mantuvo a 50-70°C con mezclado lento durante 30 minutos. La suspensión de fibra se filtró a continuación. La masa de fibra se volvió a suspender en 1,5 litros de agua desionizada y se filtró. El procedimiento de lavado de fibras anterior se repitió tres veces.

Los ejemplos siguientes resumen los experimentos de carboxilación catalítica representativos que incorporan los métodos y conceptos descritos anteriormente.

30 Ejemplo 1 (CBXY-387): Carboxilación catalítica de fibras de celulosa NBSK mercerizada utilizando dióxido de cloro/cloro/catalizador TAA-EGK-NO, 8 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

Etapas catalíticas 1

35 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 14,65% a 50°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10%, se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 2,0 g de hidróxido de sodio. La suspensión de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la suspensión de pasta fue de 32°C. pH inicial 10,17. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

40 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezcló con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 27 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece, lo que indica el agotamiento. El pH final era de 9,49 y la temperatura final era de 33°C. Consistencia de la pasta 5,3%. Volumen de agua 900 ml. Concentración del catalizador 0,0775 meq/litro.

45

Etapas catalíticas 2

50 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,25 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,06 y la temperatura fue de 33°C.

55 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de una solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 29 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,33 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta 4,5%. Volumen de agua 1050 ml. Concentración del catalizador 0,1328 meq/litro.

Etapas catalíticas 3

60 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,50 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,10 y la temperatura fue de 32°C.

65 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de una solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 25 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,35 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta 4,0%. Volumen de agua 1200 ml. Concentración del catalizador 0,1744 meq/litro.

Etapa catalítica 4

5 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,50 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,02 y la temperatura fue de 34°C.

10 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de una solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 29 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,28 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta 3,6%. Volumen de agua 1350 ml. Concentración del catalizador 0,2067 meq/litro.

Etapa catalítica 5

15 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,11 y la temperatura fue de 33°C.

20 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de una solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo de agotamiento del dióxido de cloro fue de 34 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,40 y la temperatura final de 32°C. Consistencia de la pasta 3,2%. Volumen de agua 1500 ml. Concentración del catalizador 0,2025 meq/litro.

Etapa catalítica 6

25 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,50 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,09 y la temperatura fue de 29°C.

30 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de una solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 47 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,50 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 2,9%. Volumen de agua 1650 ml. Concentración del catalizador 0,2536 meq/litro.

35 Etapa catalítica 7

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,34 y la temperatura fue de 32°C.

40 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de una solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo de agotamiento del dióxido de cloro fue de 70 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,63 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 2,7%. Volumen de agua 1800 ml. Concentración del catalizador 0,2731 meq/litro.

45 Etapa catalítica 8

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,41 y la temperatura fue de 32°C.

50 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 150 ml de una solución de ClO₂ al 1,01% que contenía cloro al 0,28% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 96 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,64 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta 2,5%. Volumen de agua 1950 ml. Concentración del catalizador 0,2862 meq/litro.

Etapa de Estabilización

60 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la lechada y se mezclaron bien. La suspensión se mezcló durante 12 horas a 25°C.

Etapa de Neutralización

65 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 por medio de adición de solución de bicarbonato de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de

carboxilo proporcionó 96,14 meq de carboxilo/100 g de fibras de pasta.

Ejemplo 2 (C8XY-350): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada utilizando dióxido de cloro/cloro/catalizador de TAA-EGK-NO, 4 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

5 Etapa catalítica 1

10 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 16% a 50°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10%% del procedimiento anterior se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 1,75 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 29°C. El pH inicial fue 10,15. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

15 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 220 ml de solución de ClO₂ al 0,80% que contenía cloro al 0,24% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 35 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue 9,40 y la temperatura final fue de 30°C. Consistencia de la pasta 4,9%. Volumen de agua 970 ml. Concentración del catalizador 0,0719 meq/litro.

20 Etapa catalítica 2

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,50 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,14 y la temperatura fue de 31°C.

25 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 220 ml de solución de ClO₂ al 0,80% que contenía cloro al 0,24% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 36 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,25 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 4,0%. Volumen de agua 1190 ml. Concentración del catalizador 0,1172 meq/litro.

30 Etapa catalítica 3

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,70 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,17 y la temperatura fue de 31°C.

35 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 220 ml de solución de ClO₂ al 0,80% que contenía cloro al 0,24% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 37 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,26 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta: 3,4%. Volumen de agua 1410 ml. Concentración del catalizador 0,1484 meq/litro.

40 Etapa catalítica 4

45 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,17 y la temperatura fue de 32°C

50 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 220 ml de solución de ClO₂ al 0,80% que contenía cloro al 0,24% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo de agotamiento del dióxido de cloro fue de 45 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,22 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 3,0%. Volumen de agua 1630 ml. Concentración del catalizador 0,1712 meq/litro.

Etapa de Estabilización

55 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la lechada y se mezclaron bien. La lechada se mezcló durante 12 horas a 25°C.

Etapa de Neutralización

60 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 71,06 meq de carboxilo/100 g de fibras de pasta.

65 Ejemplo 3 (CBXY-352): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada, utilizando dióxido de cloro/cloro/catalizador TAA-EGK-NO, 3 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

Etapa catalítica 1

5 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 14% a 70°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10%% del procedimiento anterior se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 1,5 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 31°C. El pH inicial fue de 10,19. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

10 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 205 ml de solución de ClO₂ al 0,86% que contenía cloro al 0,20% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 36 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,43 y la temperatura final fue de 28°C. Consistencia de la pasta 5,0%. Volumen de agua 955 ml. Concentración del catalizador 0,0730 meq/litro.

15 Etapa catalítica 2

20 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,50 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,26 y la temperatura fue de 30°C.

25 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 205 ml de solución de ClO₂ al 0,86% que contenía cloro al 0,20% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 30 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,37 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 4,0%. Volumen de agua 1200 ml. Concentración del catalizador 0,1162 meq/litro.

Etapa catalítica 3

30 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,50 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,06 y la temperatura de 32°C.

35 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 205 ml de solución de ClO₂ al 0,86% que contenía cloro al 0,20% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 30 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,18 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta: 3,4%. Volumen de agua 1405 ml. Concentración del catalizador 0,1489 meq/litro.

Etapa de Estabilización

40 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la lechada y se mezclaron bien. La suspensión se mezcló durante una hora a 50°C.

Etapa de Neutralización

45 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 57,94 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

50 Ejemplo 4 (CBXY-353): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada, utilizando dióxido de cloro/cloro/catalizador TAO-EGK-NO, 2 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

Etapa catalítica 1

55 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 14% a 70°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10%% del procedimiento anterior se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 1,5 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 31°C. El pH inicial fue de 10,28. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

60 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g, se mezcló con 205 ml de una solución de ClO₂ al 0,86% que contenía cloro al 0,21% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 21 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,71 y la temperatura final fue de 30°C. Consistencia de la pasta 5,0%. Volumen de agua 955 ml. Concentración del catalizador 0,0730 meq/litro.

65

Etapa catalítica 2

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 0,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,07 y la temperatura de 31°C.

5 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g, se mezcló con 205 ml de una solución de ClO₂ al 0,86% que contenía cloro al 0,21% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 22 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,46 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 4,0%. Volumen de agua 1200 ml.
10 Concentración del catalizador 0.1162 meq/litro.

Etapa de Estabilización

15 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la lechada y se mezclaron bien. La suspensión se mezcló durante una hora a 50°C.

Etapa de Neutralización

20 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 36,18 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

25 Ejemplo 5 (CBXY-354): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada, utilizando catalizador de dióxido de cloro/cloro/catalizador TAO-EGK-NO, 1 etapa catalítica y una etapa de estabilización.

Etapa catalítica 1

30 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 14% a 70°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10%% del procedimiento anterior se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 1,5 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 30°C. El pH inicial fue de 10,16. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

35 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g, se mezcló con 205 ml de una solución de ClO₂ al 0,86% que contenía cloro al 0,21% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 21 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,71 y la temperatura final fue de 30°C. Consistencia de la pasta 5,0%. Volumen de agua 955 ml
40 Concentración del catalizador 0,0730 meq/litro.

Etapa de Estabilización

45 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la suspensión y se mezclaron bien. La lechada se mezcló durante una hora a 50°C.

Etapa de Neutralización

50 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 22,44 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

Ejemplo 6 (CBXY-326): Carboxilación catalítica de fibras de pasta celulosa NBSK mercerizada, utilizando dióxido de cloro/catalizador TAA-EGK-NO, 2 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

55 Etapa catalítica 1

60 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 14,75% a 70°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10%% del procedimiento anterior se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 1,5 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 29°C. El pH inicial fue de 9,99. Consistencia de pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

65 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 170 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo de agotamiento del dióxido de cloro fue de 56 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 8,97 y la temperatura final de 29°C. Consistencia de la pasta 5,1%. Volumen de agua 920 ml. Concentración del catalizador 0,0758 meq/litro.

Etapa catalítica 2

5 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,09 y la temperatura fue de 30°C.

10 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 170 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 35 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,22 y la temperatura final fue de 29°C. Consistencia de la pasta 4,4%. Volumen de agua 1090 ml. Concentración del catalizador 0.1280 meq/litro.

Etapa de Estabilización

15 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la lechada y se mezclaron bien. La lechada se mezcló durante una hora a 60°C.

Etapa de Neutralización

20 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 30,11 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

25 Ejemplo 7 (CBXY-300): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada, utilizando dióxido de cloro/catalizador TAA-EGK-NO, 4 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

Etapa catalítica 1

30 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en solución de hidróxido de sodio al 15,8% a 70°C durante 30 minutos, 50,0 g de OD de consistencia de 10% se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 1,0 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 29°C. El pH inicial fue de 9,71. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

35 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 160 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 80 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 8,50 y la temperatura final fue de 28°C. Consistencia de la pasta 5,2%. Volumen de agua 910 ml. Concentración del catalizador 0,0766 meq/litro.

40 Etapa catalítica 2

45 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,50 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 9,92 y la temperatura fue de 28°C.

50 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 160 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo de agotamiento del dióxido de cloro fue de 45 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 8,81 y la temperatura final de 28°C. Consistencia de la pasta 4,4%. Volumen de agua 1070 ml. Concentración del catalizador 0,1304 meq/litro.

Etapa catalítica 3

55 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,5 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 9,97 y la temperatura fue de 28°C.

60 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 160 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 36 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue 9,02 y la temperatura final fue de 28°C. Consistencia de la pasta 3,9%. Volumen de agua 1230 ml. Concentración del catalizador 0,1701 meq/litro.

Etapa catalítica 4

65 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,25 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 9,88 y la temperatura de 28°C.

5 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 160 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 47 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue 8,61 y la temperatura final fue de 28°C. Consistencia de la pasta 3,5%. Volumen de agua 1390 ml. Concentración del catalizador 0,2007 meq/litro.

Etapa de Estabilización

10 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la suspensión y se mezclaron bien. La suspensión se mezcló durante una hora a 35°C.

Etapa de Neutralización

15 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 55,66 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

20 Ejemplo 8 (CBXY-288): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada, utilizando dióxido de cloro/catalizador TAA-EGK-NO, 4 etapas catalíticas y una etapa de estabilización

Etapa catalítica 1

25 A fibras de pasta NBSK mercerizada en solución de hidróxido de sodio al 18% a 35°C durante 30 minutos, 50,0 g de OD de consistencia de 10% se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 10,0 g de bicarbonato de sodio y 2,0 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 32°C. El pH inicial fue de 10,16. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

30 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 24 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,52 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 5,3%. Volumen de agua 900 ml. Concentración del catalizador 0,0775 meq/litro.

35 Etapa catalítica 2

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,23 y la temperatura fue de 31°C.

40 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 20 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,74 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 4,5%. Volumen de agua 1050 ml. Concentración del catalizador 0,1328 meq/litro.

45 Etapa catalítica 3

50 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,25 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,22 y la temperatura fue de 31°C.

55 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 20 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,73 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta 4,0%. Volumen de agua 1200 ml. Concentración del catalizador 0,1744 meq/litro.

Etapa catalítica 4

60 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,25 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,14 y la temperatura fue de 33°C.

65 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 20 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,68 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta: 3,6%. Volumen de agua 1350 ml. Concentración del catalizador 0,2067 meq/litro.

Etapa de Estabilización

5 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la suspensión y se mezclaron bien. La suspensión se mezcló durante una hora a 35°C.

Etapa de Neutralización

10 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 46,29 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

15 Ejemplo 9 (CBXY-290): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada, utilizando dióxido de cloro/catalizador TAA-EGK-NO, 4 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

Etapa catalítica 1

20 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 9,4% a 35°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10% se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 14,0 g de bicarbonato de sodio y 3,0 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 31°C. El pH inicial fue de 10,08. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

25 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 25 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,63 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta 5,3%. Volumen de agua 900 ml. Concentración del catalizador 0,0775 meq/litro.

30 Etapa catalítica 2

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,0 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,00 y la temperatura fue de 32°C.

35 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 22 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,56 y la temperatura final fue de 30°C. Consistencia de la pasta 4,5%. Volumen de agua 1050 ml. Concentración del catalizador 0,1328 meq/litro.

40 Etapa catalítica 3
A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,0 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 9,83 y la temperatura fue de 33°C.

45 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 23 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue 9,45 y la temperatura final fue de 30°C. Consistencia de la pasta 4,0%. Volumen de agua 1200 ml. Concentración del catalizador 0,1744 meq/litro.

50 Etapa catalítica 4

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,00 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 9,76 y la temperatura de 31°C.

55 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 150 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 23 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,45 y la temperatura final fue de 30°C. Consistencia de la pasta: 3,6%. Volumen de agua 1350 ml. Concentración del catalizador 0,2067 meq/litro.

60 Etapa de Estabilización

65 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la suspensión y se mezclaron bien. La suspensión se mezcló durante una hora a 35°C.

Etapa de Neutralización

5 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 46,73 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

10 Ejemplo 10 (CBXY-312): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizada, utilizando dióxido de cloro/catalizador TAA-EGK-NO, 4 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

Etapa catalítica 1

15 A fibras de pasta NBSK mercerizadas en solución de hidróxido de sodio al 16% a 25°C durante 12 horas, 50,0 g de OD de consistencia de 10% se le añadieron 300 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 1,25 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 29°C. El pH inicial fue de 9,95. Consistencia de la pasta 6,3%. Volumen de agua 750 ml.

20 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 170 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 50 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue 8,93 y la temperatura final fue de 27°C. Consistencia de la pasta 5,1%. Volumen de agua 920 ml. Concentración del catalizador 0,0758 meq/litro.

Etapa catalítica 2

25 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,5 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,01 y la temperatura fue de 29°C.

30 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 170 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo de agotamiento del dióxido de cloro fue de 38 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,07 y la temperatura final fue de 29°C. Consistencia de la pasta 4,4%. Volumen de agua 1090 ml. Concentración del catalizador 0,1280 meq/litro.

Etapa catalítica 3

35 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,5 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue 10,05 y la temperatura fue de 29°C.

40 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 170 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 40 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,01 y la temperatura final fue de 29°C. Consistencia de la pasta 3,8%. Volumen de agua 1260 ml. Concentración del catalizador 0,1661 meq/litro.

45 Etapa catalítica 4

A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,25 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 9,88 y la temperatura de 28°C.

50 A continuación, el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g se mezcló con 170 ml de solución de ClO₂ al 1,2% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 48 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 8,74 y la temperatura final fue de 29°C. Consistencia de la pasta 3,4%. Volumen de agua 1430 ml. Concentración del catalizador 0,1951 meq/litro.

Etapa de Estabilización

60 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la suspensión y se mezclaron bien. La suspensión se mezcló durante tres horas a 30°C.

Etapa de Neutralización

65 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 57,76 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

Ejemplo 11 (CBXY-376): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa NBSK mercerizadas utilizando un catalizador de hipoclorito de sodio/bromuro de sodio/catalizador TEMPO, 4 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

5 Etapa catalítica 1

10 Las fibras de pasta NBSK se mercerizaron en solución de hidróxido de sodio al 14% a 70°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10% se colocaron en 2400 ml de solución tampón acuosa que contenía 9,0 g de bicarbonato de sodio y 7,5 g de carbonato de sodio mantenido a 50°C y a un pH de 9,5-10. Se añadieron 0,04 g de catalizador TEMPO, 0,15 g de bromuro de sodio y 50,0 ml de hipoclorito de sodio al 3,5% y se mezclaron durante 2 minutos.

15 Etapa catalítica 2

Se realizó una segunda adición a la lechada de pasta mantenida a pH 9,5-10 de 0,04 g de catalizador TEMPO, 0,15 g de bromuro de sodio y 50,0 ml de hipoclorito de sodio al 3,5% y se mezclaron durante 2 minutos.

20 Etapa catalítica 3

Se realizó una segunda adición a la lechada de pasta mantenida a pH 9,5-10 de 0,04 g de catalizador TEMPO, 0,15 g de bromuro de sodio y 50,0 ml de hipoclorito de sodio al 3,5% y se mezclaron durante 2 minutos.

25 Etapa catalítica 4

Se realizó una segunda adición a la lechada de pasta mantenida a pH 9,5-10 de 0,04 g de catalizador TEMPO, 0,15 g de bromuro de sodio y 50,0 ml de hipoclorito de sodio al 3,5% y se mezclaron durante 2 minutos.

30 Etapa de Estabilización

La lechada de pasta se aciduló a pH 2,5-3,5 y se mantuvo a 50°C. Se añadieron clorito de sodio 12,0 g y 5,0 ml de peróxido de hidrógeno al 50% a la lechada y se mezclaron bien. La lechada se mezcló durante una hora a 50°C.

35 Etapa de Neutralización

La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 71,06 meq de carboxilo/100 g de fibras de pasta.

40 Ejemplo 12 (CBXY 400): Carboxilación catalítica de fibras de pasta de celulosa SBSK con mercerización, utilizando dióxido de cloro/cloro/TAA-EGK-NO, 4 etapas catalíticas y una etapa de estabilización.

Etapa catalítica 1

45 A fibras de pasta SBSK mercerizadas en una solución de hidróxido de sodio al 14,2% a 70°C durante 30 minutos, 50,0 g OD de consistencia de 10% del procedimiento anterior se le añadieron 200 ml de agua desionizada que contenía 8,0 g de bicarbonato de sodio y 2,25 g de hidróxido de sodio. La lechada de pasta se mantuvo a 28-34°C. La temperatura inicial de la lechada de pasta fue de 31°C. El pH inicial fue de 10,10. Consistencia de la pasta 7,1%. Volumen de agua 650 ml.

50 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 215 ml de una solución de ClO₂ al 0,81% que contenía cloro al 0,23% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 28 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,22 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta 5,5%. Volumen de agua 865 ml.

55 Concentración del catalizador 0,0806 meq/litro.

Etapa catalítica 2

60 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,13 y la temperatura fue de 32°C.

65 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 215 ml de una solución de ClO₂ al 0,81% que contenía cloro al 0,23% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 26 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,20 y la temperatura final fue de 32°C. Consistencia de la pasta 4,4%. Volumen de agua 1080 ml. Concentración del catalizador 0,1291 meq/litro.

Etapa catalítica 3

5 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,10 y la temperatura fue de 32°C.

10 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 215 ml de una solución de ClO₂ al 0,81% que contenía cloro al 0,23% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo empleado para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 37 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,26 y la temperatura final fue de 31°C. Consistencia de la pasta: 3,7%. Volumen de agua 1295 ml. Concentración del catalizador 0,0268 meq/litro.

Etapa catalítica 4

15 A la lechada de pasta mantenida a 28-34°C se le añadieron 1,75 g de hidróxido de sodio y se mezclaron bien. El pH inicial fue de 10,05 y la temperatura fue de 33°C.

20 A continuación, se mezcló el catalizador TAA-EGK-NO, 0,015 g con 215 ml de una solución de ClO₂ al 0,81% que contenía cloro al 0,23% y se mezclaron con la lechada de pasta. El tiempo necesario para el agotamiento del dióxido de cloro fue de 40 segundos. El color amarillo del dióxido de cloro se desvanece indicando agotamiento. El pH final fue de 9,02 y la temperatura final fue de 33°C. Consistencia de pasta 3,2%. Volumen de agua 1510 ml. Concentración del catalizador 0,1848 meq/litro.

Etapa de Estabilización

25 La lechada de pasta se aciduló a pH 2,0-3,0 y se mantuvo a 60°C. Se añadieron 5,0 ml de peróxido de hidrógeno (50%) a la lechada y se mezclaron bien. La lechada se mezcló durante 12 horas a 25°C.

Etapa de Neutralización

30 La lechada de pasta ácida se neutralizó y se alcalinizó a pH 8-9,5 mediante la adición de una solución de hidróxido de sodio al 10% mezclando. La lechada de pasta se deshidrató por filtración a presión reducida. La pasta se redispersó en 2 litros de agua desionizada y se filtró de nuevo para eliminar el exceso de sales. La determinación de carboxilo proporcionó 61,24 meq carboxilo/100 g de fibras de pasta.

35 Las Tablas 1-3 muestran los resultados de los experimentos de carboxilación catalítica representativos que incorporan los métodos y conceptos discutidos anteriormente. La Tabla 1 muestra los resultados de experimentos representativos en los que se utiliza TAA-EKG-NO como precursor, y en los que se utiliza dióxido de cloro como oxidante secundario. Cada experimento incluyó una etapa de estabilización, utilizando uno o más de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico como agente estabilizante. La Tabla 1 incluye los Ejemplos 7-10 presentados anteriormente.

Tabla 1.

Carboxilación catalítica de fibras de celulosa blanqueadas y mercerizadas con ClO ₂ utilizando TAA-EGK-NO.												
Muestra	Fibras de pasta	Volumen inicial de agua catalítica	Tampón NaHCO ₃ NaOH pH inicial	Temp °C	% TAA-EGK-NO en la fibra	ClO ₂ 1 ml (%) pH final/Tiempo	ClO ₂ 2 ml (%) pH final/Tiempo	ClO ₂ 3 ml (%) pH final/Tiempo	ClO ₂ 4 ml (%) pH final/Tiempo	meq Carboxilo/ 100 g		
CBXY 287	NBSK 50 g mercerizada NaOH al 17,8% a 40°C durante 30 min)	720 ml	10,02-10,41	30-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/10,02 18 seg	150 (1,2)/9,46 20 seg	150 (1,2)/9,68 20 seg	150 (1,2)/9,18 20 seg	47,81		
CBXY 288	NBSK 50 g mercerizada NaOH al 18% a 40°C durante 30 min)	720 ml	10,14-10,23	31-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,52 24 seg	150 (1,2)/9,74 20 seg	150 (1,2)/9,73 20 seg	150 (1,2)/9,68 20 seg	46,29		
CBXY 290	NBSK 50 g mercerizada NaOH al 9% a 40°C durante 30 min)	720 ml	9,76-10,08	31-33	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,63 25 seg	150 (1,2)/9,56 22 seg	150 (1,2)/9,45 23 seg	150 (1,2)/9,35 23 seg	46,73		
CBXY 291	NBSK 50 g (no mercerizada)	720 ml	9,83-9,94	30-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,33 35 seg	150 (1,2)/9,41 25 seg	150 (1,2)/9,25 32 seg	150 (1,2)/9,16 32 seg	39,31		
CBXY 293	NBSK 50 g mercerizada NaOH al 17,8% a 70°C durante 30 min)	720 ml	9,87-10,04	29-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,47 26 seg	150 (1,2)/9,11 30 seg	150 (1,2)/9,48 22 seg	150 (1,2)/9,27 26 seg	54,82		
CBXY 294	NBSK 50 g mercerizada NaOH 15,2% a 70°C durante 30 min)	720 ml	9,88-10,08	29-31	0,03 con cada adición de oxidante secundario	170 (1,2)/9,45 36 seg	150 (1,2)/9,27 29 seg	150 (1,2)/9,13 28 seg	170 (1,2)/9,20 33 seg	51,62		
CBXY 295	NBSK 50 g mercerizada NaOH al 16% a 70°C durante 30 min)	720 ml	9,50-9,90	28-30	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,60 31 seg	150 (1,2)/9,35 27 seg	150 (1,2)/9,20 28 seg	150 (1,2)/8,96 36 seg	57,27		
CBXY 296	NBSK 50 g mercerizada NaOH al 18% a 70°C durante 30 min)	720 ml	9,67-9,99	27-30	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,76 27 seg	150 (1,2)/9,69 25 seg	150 (1,2)/9,58 24 seg	150 (1,2)/9,42 26 seg	52,61		
CBXY 297	NBSK 50 g (no mercerizada)	720 ml	9,64-9,87	27-30	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,28 42 seg	150 (1,2)/8,75 57 seg	150 (1,2)/9,17 38 seg	150 (1,2)/8,92 45 seg	38,23		

Carboxilación catalítica de fibras de celulosa blanqueadas y mercerizadas con ClO ₂ utilizando TAA-EGK-NO.										
Muestra	Fibras de pasta	Volumen inicial de agua Carboxilación catalítica	Tampon NaHCO ₃ NaOH pH inicial	Temp °C	% TAA-EGK-NO en la fibra	ClO ₂ 1 ml (%) pH final/Tiempo	ClO ₂ 2 ml (%) pH final/Tiempo	ClO ₂ 3 ml (%) pH final/Tiempo	ClO ₂ 4 ml (%) pH final/Tiempo	meq Carboxilo/ 100 g
CBXY 298	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 17% a 70°C durante 30 min)	720 ml	9,73-10,04	28-29	0,03 con cada adición de oxidante secundario	170 (1,2)/8,28 90 seg	170 (1,2)/9,25 41 seg	170 (1,2)/8,59 52 seg	170 (1,2)/8,90 48 seg	55,64
CBXY 299	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 10% a 70°C durante 30 min)	720 ml	9,73-10,04	28-29	0,03 con cada adición de oxidante secundario	170 (1,2)/9,23 45 seg	170 (1,2)/8,97 46 seg	170 (1,2)/8,71 49 seg	170 (1,2)/9,04 50 seg	47,08
CBXY 300	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 17% a 25°C durante 36 horas)	720 ml	9,71-9,97	28-29	0,03 con cada adición de oxidante secundario	160 (1,2)/9,23 45 seg	160 (1,2)/8,97 46 seg	160 (1,2)/8,71 49 seg	160 (1,2)/9,04 50 seg	55,66
CBXY 303	NBSK 50 g (no mercerizada)	720 ml	10,01-10,05	27-29	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,33 37 seg	150 (1,2)/8,32 31 seg	150 (1,2)/9,25 34 seg	150 (1,2)/9,33 32 seg	40,57
CBXY 305	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH 15,8% a 25°C durante 72 horas)	720 ml	10,02-10,07	28-30	0,03 con cada adición de oxidante secundario	170 (1,2)/9,15 40 seg	170 (1,2)/9,22 35 seg	170 (1,2)/9,21 32 seg	170 (1,2)/9,21 30 seg	56,19
CBXY 306	NBSK 50 g (no mercerizada)	720 ml	9,91-10,08	28-30	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,2)/9,43 37 seg	150 (1,2)/9,32 38 seg	150 (1,2)/9,35 32 seg	150 (1,2)/9,48 28 seg	36,6
CBXY 312	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15,8% a 25°C durante 12 horas)	720 ml	9,88-10,05	27-29	0,03 con cada adición de oxidante secundario	170 (1,2)/8,93 50 seg	170 (1,2)/9,07 38 seg	170 (1,2)/9,01 40 seg	170 (1,2)/8,74 48 seg	57,76

La Tabla 2 muestra los resultados de experimentos representativos en los que se utiliza TAA-EKG-NO como precursor, y en los que se utiliza una mezcla de dióxido de cloro y cloro como oxidante secundario. Cada experimento incluyó una etapa de estabilización, utilizando uno o más de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico como agente estabilizante. La Tabla 2 incluye los Ejemplos 1-5 y 12 presentados anteriormente.

5

Tabla 2.

Carboxilación catalítica de fibras de celulosa blanqueadas y mercerizadas con ClO ₂ y cloro utilizando TAA-EGK-NO.										
Muestra	Fibras de pasta	Volumen inicial de agua Carboxilación catalítica	Tampón NaHCO ₃ NaOH pH inicial	Temp°C	% TAA-EGK-NO en la fibra	ClO ₂ 1 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	ClO ₂ 2 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	ClO ₂ 3 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	ClO ₂ 4 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	meq Carboxilo /100 g
CBXY 348	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 70°C durante 30 min)	720 ml	10,08-10,20	31-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	200 (0,87) 200 (0,21)/9,48 30 seg	200 (0,87) 200 (0,21) /9,46 23 s	200 (0,87) 200 (0,21) /9,26 32 s	200 (0,87) 200 (0,21) /9,42 30 seg	65,85
CBXY 349	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 50°C durante 30 min)	720 ml	10,10-10,18	29-31	0,03 con cada adición de oxidante secundario	205 (0,86) 205 (0,21)/9,35 30 seg	205 (0,86) 205 (0,21) /9,38 30 seg	205 (0,86) 205 (0,21)/9,30 32 s	205 (0,86) 205 (0,21)/9,36 32 s	69,98
CBXY 350	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 50°C durante 15 min)	720 ml	10,14-10,17	29-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	220 (0,80) 220 (0,24)/9,40 35 seg	220 (0,80) 220 (0,24) /9,25 36 s	220 (0,80) 220 (0,24) /9,26 37 s	220 (0,80) 220 (0,24) /9,22 45 segundos	71,06
CBXY 351	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 70°C durante 30 min)	720 ml	10,02-10,19	29-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	175 (0,86) 175 (0,21)/9,59 25 seg	175 (0,86) 175 (0,21) /9,35 27 seg	175 (0,86) 175 (0,21) /9,31 28 s	175 (0,86) 175 (0,21)/9,30 28 s	61,99
CBXY 352	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 70°C durante 30 min)	720 ml	10,06-10,26	28-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	205 (0,86) 205 (0,20)/9,43 36 seg	205 (0,86) 205 (0,20) /9,37 30 seg	205 (0,86) 205 (0,20) /9,18 30 seg		57,94
CBXY 353	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 70°C durante 30 min)	720 ml	10,07-10,28	30-31	0,03 con cada adición de oxidante secundario	205 (0,86) 205 (0,21)/9,71 21 seg	205 (0,86) 205 (0,21) /9,46 31 seg			36,18
CBXY 354	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 70°C durante 30 min)	720 ml	10,16	29-30	0,03 con cada adición de oxidante secundario	205 (0,86) 205 (0,21)/9,56 24 seg				22,44

Carboxilación catalítica de fibras de celulosa blanqueadas y mercerizadas con ClO ₂ y cloro utilizando TAA-EGK-NO.										
Muestra	Fibras de pasta	Volumen inicial de agua Carboxilación catalítica	Tampón NaHCO ₃ NaOH pH inicial	Temp °C	% TAA-EGK-NO en la fibra	ClO ₂ 1 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	ClO ₂ 2 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	ClO ₂ 3 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	ClO ₂ 4 ml (%), Cl ₂ ml (%)/pH final/Tiempo	meq Carboxilo /100 g
CBXY 383	NBSK 50 g mercerizada de una vez una solución de NaOH reciclada (en NaOH al 15% a 50°C durante 30 min)	720 ml	9,99-10,09	28-29	0,03 con cada adición de oxidante secundario	300 (0,59) 300 (0,36)/9,47 31 seg	300 (0,59) 300 (0,36)/9,36 33 seg	300 (0,59) 300 (0,36)/9,39 32 seg	300 (0,59) 300 (0,36)/9,46 34 seg	60,9
CBXY 385	NBSK 50 g mercerizada en solución de NaOH reciclada tres veces (en NaOH al 16% a 50°C durante 30 min)	720 ml	10,05-10,14	31-33	0,03 con cada adición de oxidante secundario	150 (1,01) 150 (0,28)/9,38 29 seg	150 (1,01) 150 (0,28)/9,37 25 seg	150 (1,01) 150 (0,28)/9,33 27 seg	150 (1,01) 150 (0,28)/9,41 28 seg	71,19
CBXY 387 (1ª, 2ª, 3ª y 4ª adiciones)	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 15% a 50°C durante 30 min)	720 ml	10,02-10,17	31-34	0,03 con cada adición de oxidante secundario	ClO ₂ 1 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150(1,01) 150(0,28)/9,38 29 seg	ClO ₂ 2 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150(1,01) 150(0,28)/9,37 25 seg	ClO ₂ 3 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150(1,01) 150(0,28)/9,33 27 seg	ClO ₂ 4 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150(1,01) 150(0,28)/9,41 28 seg	
CBXY 387 (5ª, 6ª, 7ª y 8ª adiciones)					0,03 con cada adición de oxidante secundario	ClO ₂ 5 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150 (1,01) 150 (0,28)/9,38 29 seg	ClO ₂ 6 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150 (1,01) 150 (0,28)/9,37 25 seg	ClO ₂ 7 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150 (1,01) 150 (0,28)/9,33 27 seg	ClO ₂ 8 ml (%), Cl ₂ ml (%) 150 (1,01) 150 (0,28)/9,41 28 seg	96,14
CBXY 369	SBSK 50 g (no mercerizada)	720 ml	10,27-10,28	30-32	0,03 con cada adición de oxidante secundario	280 (0,61) 280 (0,27)/9,28 70 seg	280 (0,61) 280 (0,27)/9,26 80 seg			32,88
CBXY 394	SBSK 50 g (no mercerizada)	650 ml	9,99-10,09	28-30	0,03 con cada adición de oxidante secundario	230 (0,71) 230 (0,19)/9,47 31 seg	230 (0,71) 230 (0,19)/9,36 33 seg	230 (0,71) 230 (0,19)/9,39 32 seg	230 (0,71) 230 (0,19)/9,46 34 seg	44,43
CBXY 400	SBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 14% a 70°C durante 30 min)	650 ml	10,05-10,13	31-33	0,03 con cada adición de oxidante secundario	215 (0,81) 215 (0,23)/9,22 28 seg	215 (0,81) 215 (0,23)/9,20 26 seg	215 (0,81) 215 (0,23)/9,14 28 seg	215 (0,81) 215 (0,23)/9,02 40 seg	61,24

La Tabla 3 muestra los resultados de experimentos representativos en los que se utiliza TEMPO como precursor y en los que se utiliza una mezcla de hipoclorito de sodio y bromuro de sodio como oxidante secundario. Cada experimento incluyó una etapa de estabilización, utilizando uno o más de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico como agente estabilizante. La Tabla 3 incluye el Ejemplo 11 presentado anteriormente.

5

Tabla 3.

Carboxilación catalítica de fibras de celulosa blanqueadas y mercerizadas con hipoclorito de sodio y bromuro de sodio utilizando TEMPO.										
Muestra	Fibras de pasta	Volumen inicial de agua Carboxilación catalítica	Tampón NaHCO ₃ NaOH pH inicial	Temp °C	% TEMPO en la fibra	NaOCl ml (%)/ NaBr (%)/ Tiempo final	ClO ₂ ml (%), Cl ₂ ml (%)/ pH final/ Tiempo	ClO ₂ 3 ml (%), Cl ₂ ml (%)/ pH final/ Tiempo	ClO ₂ 4 ml (%), Cl ₂ ml (%)/ pH final/ Tiempo	Meq Carboxilo /100 g
CBXY 376	NBSK 50 g mercerizada (en NaOH al 14% a 70 °C durante 30 min)	2400 ml	9,0-10,0	50	0,08 con cada adición de oxidante secundario	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	96,44
CBXY 379	NBSK 50g (no mercerizada)	2400 ml	9,0-10,0	50	0,08 con cada adición de oxidante secundario	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	50 (3,5)/(0,3)/ 2 minutos	51,56

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir celulosa carboxilada fibrosa, comprendiendo el método:
- 5 obtener fibras de celulosa mercerizada;
 carboxilar las fibras de celulosa mercerizada mediante carboxilación catalítica de dichas fibras en una
 suspensión acuosa alcalina en al menos dos etapas de carboxilación catalítica en las que dichas etapas están
 en serie y cada etapa posterior carboxila adicionalmente las fibras de la etapa anterior;
 10 en donde la primera etapa de las al menos dos etapas de carboxilación catalítica incluye ajustar el pH de las
 fibras a 8-11, proporcionando a continuación cantidades de un precursor de un catalizador de sal de
 oxoamonio activo y un oxidante secundario adaptado para generar el catalizador activo suficiente para
 efectuar la carboxilación;
 en donde cada etapa subsiguiente de las al menos dos etapas de carboxilación catalítica incluye ajustar el pH
 15 de las fibras a 8-11, proporcionando a continuación cantidades adicionales del precursor y el oxidante
 secundario suficientes para efectuar una carboxilación adicional; y
 en donde el precursor se selecciona del grupo que consiste en nitróxidos heterocíclicos en los que los átomos
 de carbono adyacentes al nitrógeno del nitróxido carecen de sustitución de hidrógeno, sus correspondientes
 aminas e hidroxilaminas y sus mezclas y es estable bajo condiciones alcalinas acuosas.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde la obtención incluye adicionalmente mercerizar fibras de celulosa
 nativas para obtener celulosa mercerizada que incluye al menos 20% de celulosa II.
3. El método de la reivindicación 2, en donde la mercerización incluye tratar una o más fibras de celulosa NBSK
 nativas y SBSK nativas en concentraciones de hidróxido de sodio acuoso de 14-18%.
- 25 4. El método de la reivindicación 3, en donde la mercerización se realiza a una temperatura de al menos 50°C
 durante un periodo de 5-30 minutos.
5. El método de la reivindicación 3, en donde las fibras de celulosa nativas están por debajo de una consistencia de
 30 4%.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el precursor es uno o más de TEMPO y TAA-EGK-NO.
7. El método de la reivindicación 1, en donde el oxidante secundario es uno o más de dióxido de cloro, cloro,
 35 hipoclorito de sodio y bromuro de sodio.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el tiempo en cada una de las al menos dos etapas de carboxilación
 catalítica es de 10 segundos a 5 minutos.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, que incluye adicionalmente:
- después de la última etapa de las al menos dos etapas de carboxilación catalítica, estabilizar las fibras
 carboxiladas tratando las fibras con un agente estabilizante en condiciones adaptadas para convertir los
 grupos aldehído presentes en las fibras en grupos carboxilo.
- 45 10. El método de la reivindicación 9, en donde el agente estabilizante incluye uno o más oxidantes terciarios
 seleccionados de un grupo que consiste en un peróxido, un clorito y un ácido.
11. El método de la reivindicación 9, en donde el agente estabilizante incluye uno o más de clorito de sodio, peróxido
 50 de hidrógeno y ácido sulfúrico.
12. El método de la reivindicación 9, en donde la estabilización se lleva a cabo a un pH de 1,0-3,5.
13. El método de la reivindicación 12, en donde la estabilización se lleva a cabo a 40-70°C.
- 55 14. El método de la reivindicación 12, en donde la estabilización se lleva a cabo durante un periodo de 30 minutos a
 2 horas.

