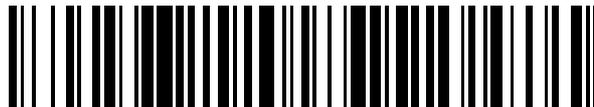


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 390**

51 Int. Cl.:

**D01D 5/12** (2006.01)

**D01F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2009 E 09740523 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2344689**

54 Título: **Proceso para la fabricación de fibras a base de celulosa y fibras obtenidas de este modo**

30 Prioridad:

**14.10.2008 GB 0818763**  
**27.02.2009 GB 0903378**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.08.2014**

73 Titular/es:

**SAPPI NETHERLANDS SERVICES B.V. (100.0%)**  
**Biesenweg 16**  
**6211 AA Maastricht, NL**

72 Inventor/es:

**TURNER, PHILIP;**  
**HERNANDEZ, ZURINE y**  
**HILL, CALLUM**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 487 390 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

Proceso para la fabricación de fibras a base de celulosa y fibras obtenidas de este modo

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a la fabricación de fibras usando nano-fibrillas de celulosa, en particular nano-fibrillas de celulosa extraídas a partir de material celulósico tal como pulpa de madera.

10 **Antecedentes de la invención**

15 La celulosa es un polímero de anhidroglucosa de cadena lineal con enlaces  $\beta$  1-4. Una gran variedad de materiales naturales comprenden una alta concentración de celulosa. Las fibras de celulosa en su forma natural comprenden materiales tales como algodón y cáñamo. Las fibras sintéticas de celulosa comprenden productos tales como rayón (o viscosa) y una fibra de alta resistencia tal como Lyocell (comercializada con el nombre TENCEL™).

20 La celulosa natural existe en forma amorfa o cristalina. Durante la fabricación de fibras sintéticas de celulosa, la celulosa se transforma en primer lugar en celulosa amorfa. Puesto que la resistencia de las fibras de celulosa depende de la presencia y orientación de cristales de celulosa, el material celulósico se puede recristalizar durante el proceso de coagulación para formar un material provisto con una proporción determinada de celulosa cristalizada. Dichas fibras siguen conteniendo una alta cantidad de celulosa amorfa. Por tanto sería muy deseable diseñar un proceso para obtener fibras a base de celulosa que tengan un alto contenido de celulosa cristalizada.

25 La forma cristalizada de la celulosa que se puede encontrar en la madera, junto con otros materiales a base de celulosa de origen natural, comprende agregados de celulosa cristalina de alta resistencia que contribuyen a la rigidez y resistencia del material natural y se conocen como nano-fibras o nano-fibrillas. Estas nano-fibrillas cristalinas tienen una alta resistencia a su relación ponderal que es aproximadamente el doble de la del Kevlar pero, actualmente, todo su potencial de resistencia es inaccesible a menos que estas fibrillas se puedan fusionar en unidades cristalinas mucho más grandes. Estas nano-fibrillas, cuando se aíslan de la planta o la célula de madera pueden tener una alta relación de aspecto y pueden formar suspensiones liotrópicas en las condiciones adecuadas.

30 Song, W., Windle, A. (2005) "Isotropic-nematic phase transition of dispersions of multiwall carbon nanotube" publicado en *Macromolecules*, 38, 6181-6188 han descrito el hilado de fibras continuas a partir de una suspensión de cristales líquidos de nanotubos de carbono que forman fácilmente una fase nemática (orden de orientación de largo alcance en un solo eje). La estructura nemática permite una buena unión entre partículas dentro de la fibra. No obstante, las nano-fibrillas de celulosa natural, una vez extraídas de su material natural, generalmente forman una fase nemática quiral (una estructura nemática retorcida periódicamente) cuando la concentración de nano-fibrillas está por encima del 5-8 % aproximadamente y por tanto evitaría que las nano-fibrillas se orientasen completamente a lo largo del eje principal de una fibra hilada. Las torsiones en la estructura de las nano-fibrillas darán lugar a efectos inherentes en la estructura de la fibra.

35 En el artículo "Effect of trace electrolyte on liquid crystal type of cellulose micro crystals", *Langmuir*; (Letter); 17(15); 4493-4496, (2001), Araki, J. y Kuga, S. demuestran que la celulosa bacteriana puede formar una fase nemática en una suspensión estática después de 7 días aproximadamente. No obstante, este enfoque no es práctico desde el punto de vista industrial para la fabricación de fibras y se refiere específicamente a celulosa bacteriana que es difícil y cara de obtener.

40 Kimura y col., (2005) "Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension" *Langmuir* 21, 2034-2037 han informado del devanado de la torsión quiral en una suspensión de nano-fibrillas de celulosa usando un campo magnético rotatorio (5T durante 15 horas) para formar un alineamiento de tipo nemático. No obstante, este proceso no se podría usar en la práctica para formar fibras utilizables a nivel industrial.

45 El trabajo de Qizhou y col., (2006) "Transient rheological behaviour of lyotropic (acetyl)(ethyl) cellulose/m-cresol solutions", *Cellulose* 13:213-223, indica que cuando las fuerzas de cizallamiento son suficientemente altas, las nano-fibrillas de celulosa en suspensión se orientan a lo largo de la dirección de cizallamiento. La estructura nemática quiral cambia a una fase de tipo nemática orientada a lo largo del flujo. No obstante, se ha observado que los dominios nemáticos quirales permanecen dispersos dentro de la suspensión. No se hace ninguna mención con respecto a las aplicaciones prácticas de fenómenos tales como la formación de fibras continuas.

50 El trabajo de Batchelor, G. (1971) "The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles in pure straining motion", *Journal of Fluid Mechanics*, 46, 813-829, explora el uso de la reología por tracción para alinear una suspensión de partículas con forma cilíndrica (en este caso, fibras de vidrio). Se ha demostrado que un incremento en la concentración, pero en particular un incremento en la relación de aspecto de las partículas con forma cilíndrica, produce un incremento en la viscosidad de elongación. No se hace ninguna mención en cuanto al potencial para devanar las estructuras nemáticas quirales presentes en las suspensiones de cristal líquido.

60

65

La patente británica GB 1322723, presentada en 1969, describe la fabricación de fibras usando "fibrillas". La patente se centra principalmente en fibrillas inorgánicas tales como sílice y amianto, pero se hace referencia a la celulosa microcristalina como una alternativa posible, aunque hipotética.

5 La celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula mucho más grueso que las nano-fibrillas de celulosa. Normalmente consiste en celulosa hidrolizada de forma incompleta que adopta la forma de agregados de nano-fibrillas que no forman fácilmente suspensiones liotrópicas. La celulosa microcristalina normalmente también se fabrica usando ácido clorhídrico que no produce carga superficial sobre las nano-fibrillas.

10 La patente de GB 1322723 describe de forma general que las fibras se pueden hilar a partir de una suspensión que contiene fibrillas. No obstante, las suspensiones usadas en la patente de GB 1322723 tienen un contenido de sólidos del 3 % o inferior. Dicho contenido de sólidos es demasiado bajo para que tenga lugar cualquier tipo de extensión. De hecho, la patente de GB 1322723 enseña cómo añadir una cantidad sustancial de espesante a las suspensiones. Cabe señalar que el uso de espesante impediría la formación de una suspensión liotrópica e interferiría con los puentes de hidrógeno entre las fibrillas que son deseables para conseguir una fibra de alta resistencia.

Además, una suspensión del 1-3 % de nano-fibrillas de celulosa, en particular una que contenga espesante, formaría una fase isotrópica. La patente de GB 1322723 no aborda los problemas relacionados con el uso de suspensiones concentradas de fibrillas, y en particular el uso de suspensiones de fibrillas que sean liotrópicas.

### Sumario de la invención

25 Ahora se proporciona un método que se puede usar para fabricar fibras de celulosa altamente cristalizadas usando, en particular, celulosa cristalizada de origen natural.

30 La presente invención se refiere a un método para la fabricación de fibras a base de celulosa, en particular una fibra continua, que comprende las etapas de hilado de una fibra continua a partir de una suspensión liotrópica de nano-fibrillas de celulosa, en la que dicha fibra comprende nano-fibrillas de celulosa alineadas a lo largo del eje principal de la fibra, dicho alineamiento de las nano-fibrillas que se consigue mediante la extensión de la fibra extruida desde un troquel o aguja y en el que dicha fibra se seca en la extensión y el agregado de nano-fibrillas alineadas forma una estructura continua.

35 La invención se refiere además a una fibra a base de celulosa que contiene un alto grado de celulosa cristalizada y que se puede obtener mediante el método de la invención. De acuerdo con una realización de la invención muy preferida, la fibra comprende una microestructura altamente alineada o continua que proporciona una alta resistencia a dicha fibra.

### Extracción de las nano-fibrillas

40 Es muy preferido que las nano-fibrillas de celulosa usadas en la invención se extraigan a partir de un material rico en celulosa.

45 Todos los materiales naturales a base de celulosa que contienen nano-fibrillas, tales como pulpa de madera o algodón, se pueden considerar materiales de partida para esta invención. Se prefiere la pulpa de madera puesto que es rentable, pero se pueden usar otros materiales ricos en celulosa tales como quitina, cáñamo o celulosa bacteriana.

50 La extracción de las nano-fibrillas lo más habitualmente puede suponer la hidrólisis de la fuente de celulosa que preferentemente se muele hasta un polvo fino o suspensión.

55 Lo más habitual es que el proceso de extracción suponga la hidrólisis con un ácido como ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es particularmente deseable puesto que, durante el proceso de hidrólisis, los grupos sulfato cargados se depositan sobre la superficie de las nano-fibrillas. La carga superficial sobre la superficie de las nano-fibrillas crea fuerzas de repulsión entre las fibras, lo que impide que formen puentes de hidrógeno entre ellas (agregación) en suspensión. Como consecuencia se pueden deslizar libremente unas sobre otras. Es esta fuerza de repulsión combinada con la relación de aspecto de las nano-fibrillas la que da lugar a la formación altamente deseable de una fase de cristal líquido nemática quiral a una concentración suficientemente alta. El gradiente de esta fase de cristal líquido nemática quiral está determinado por las características de las fibrillas que incluyen la relación de aspecto, la polidispersidad y el nivel de carga superficial.

60 Se podrían usar métodos alternativos de extracción de las nano-fibrillas, pero se debe aplicar una carga superficial a las nano-fibrillas para favorecer su hilado en una fibra continua. Si la carga superficial es insuficiente para mantener separadas las nano-fibrillas durante la parte inicial del proceso de hilado, (antes del secado), las nano-fibrillas se pueden agregar y eventualmente pueden impedir el flujo de la suspensión durante el hilado.

Una vez haya tenido lugar la hidrólisis, preferentemente se lleva a cabo al menos una etapa de fraccionamiento de las nano-fibrillas, por ejemplo mediante centrifugación, para retirar los restos fibrilares y el agua para producir un gel o suspensión de celulosa concentrada.

5 Con el fin de retirar tanta celulosa amorfa y/o restos fibrilares como sea posible, opcionalmente pueden tener lugar etapas de lavado posteriores. Estas etapas de lavado se pueden llevar a cabo con un disolvente orgánico adecuado pero de manera ventajosa se lleva a cabo con agua, preferentemente con agua desionizada, y va seguida de una etapa de separación, normalmente realizada por centrifugación, para retirar los restos fibrilares y el agua, puesto que la retirada de agua es necesaria para concentrar las nano-fibrillas. Tres etapas sucesivas de lavado y centrifugación posterior han proporcionado resultados adecuados.

15 De manera alternativa o adicional, las nano-fibrillas se pueden separar usando el comportamiento de fase de la suspensión. A una concentración crítica, por lo general en torno del 5 al 8 % de celulosa, se obtiene una región bifásica, una que es isotrópica y la otra que es anisotrópica. Estas fases se separan según su relación de aspecto. La relación de aspecto más alta de las fibras forma la fase anisotrópica y se puede separar de la celulosa amorfa y/o restos fibrilares. La proporción relativa de estas dos fases depende de la concentración, el nivel de carga superficial y el contenido iónico de la suspensión. Este método alivia y/o suprime la necesidad de llevar a cabo etapas de centrifugación y/o lavado. Este método de fraccionamiento es por tanto más simple y más rentable, y por consiguiente es preferido.

20 De acuerdo con una realización particular de la invención se ha comprobado ventajoso ajustar el potencial Zeta de la suspensión usando, por ejemplo, diálisis. El potencial Zeta puede oscilar entre -20 mV y -60 mV, pero de forma ventajosa se ajusta a un intervalo de -25 mV a -40 mV, preferentemente de -28 mV a -38 mV e incluso más preferentemente de -30 mV a -35 mV. Para ello, se puede dializar la suspensión de celulosa hidrolizada mezclada con agua desionizada frente a agua desionizada usando, por ejemplo, un tubo de diálisis Visking con un límite de pesos moleculares que oscila preferentemente entre 12.000 y 14.000 Daltons. La diálisis se usa para incrementar y estabilizar el potencial Zeta de la suspensión desde -50 a -60 mV aproximadamente hasta preferentemente entre -30 mV y -33 mV (véase Figura 20).

30 Esta etapa es particularmente ventajosa cuando se ha usado ácido sulfúrico para llevar a cabo la hidrólisis.

El potencial Zeta se determinó usando un sistema Malvern Zetasizer Nano ZS. Un potencial Zeta inferior a -30 mV produce una suspensión estable a una alta concentración con la agregación de nano-fibrillas que puede dar lugar a una interrupción del flujo de la suspensión durante el hilado. Un potencial Zeta por encima de -35 mV da lugar a una mala cohesión en la fibra durante el hilado, incluso a altas concentraciones de sólido por encima del 40 %.

Para acelerar este proceso se podría usar un equipo de diálisis presurizado.

40 Como alternativa, las suspensiones se pueden sacar antes de diálisis (por ejemplo, 3 días) y posteriormente se pueden tratar con calor (para retirar parte de los grupos sulfato) o un contraión (tal como cloruro cálcico) para reducir el potencial Zeta al nivel necesario.

45 La suspensión de nano-fibrillas puede comprender un disolvente orgánico. No obstante, se prefiere que dicha suspensión tenga base acuosa. Así, el disolvente o la fase líquida de la suspensión puede tener al menos el 90 % en peso de agua, preferentemente al menos el 95 % en peso de agua, e incluso preferentemente el 98 % en peso de agua.

50 De acuerdo con otra realización de la invención, la suspensión de celulosa se homogeneiza de forma ventajosa antes del hilado para dispersar cualquier agregado. Se puede usar sonicación, por ejemplo en dos tandas de 10 minutos para evitar su sobrecalentamiento.

55 Para obtener la suspensión de celulosa más adecuada para la etapa de hilado, la suspensión de celulosa homogeneizada se puede volver a centrifugar para producir la suspensión concentrada de alta viscosidad adecuada en particular para el hilado. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, la suspensión de celulosa a usar en el hilado de la fibra es una suspensión liotrópica (es decir, una fase de cristal líquido nemática quiral). Una vez se ha devanado la torsión quiral de dicha suspensión de celulosa, ello permite la formación de una microestructura altamente alineada, que es deseable para obtener fibras de alta resistencia.

60 En el proceso de la invención, la viscosidad de la suspensión necesaria para el hilado (es decir, su concentración de sólidos y relación de aspecto de nano-fibrillas) puede variar dependiendo de diversos factores. Por ejemplo, puede depender de la distancia entre el punto de extrusión y el punto en el que se devana la estructura quiral de la fibra y a continuación se seca. Una mayor distancia significa que se ha de aumentar la resistencia en mojado, y por tanto la viscosidad, de la suspensión. El nivel de sólidos concentrados puede oscilar entre el 10 y el 60 % en peso. No obstante, es preferible usar suspensiones que tengan una alta viscosidad y un porcentaje de contenido de sólidos seleccionado entre el 20-50 % en peso, y más preferentemente del 30-40 % en peso aproximadamente. La viscosidad de la suspensión puede ser superior a 500.000 mPa·s. A estas concentraciones preferidas no es

deseable el uso de espesantes. En cualquier caso, la concentración mínima de sólidos debe estar por encima del nivel al que se produce una región bifásica (en la que están presentes simultáneamente las fases isotrópica y anisotrópica, en capas diferentes). Normalmente esto estaría por encima de 4 % en peso, pero más habitualmente por encima del 6-10 % en peso dependiendo de la relación de aspecto de las nano-fibrillas y la fuerza iónica de la solución. La Figura 21 proporciona un ejemplo de la fracción volumétrica de una fase anisotrópica con respecto a la concentración de celulosa de nano-fibrillas de celulosa a base de algodón.

#### Hilado de la suspensión en una fibra

Por consiguiente, una realización preferida en particular del método de la invención se lleva a cabo con una suspensión de celulosa en una fase nemática quiral y las características de hilado se definen para devanar la estructura nemática quiral en una fase nemática que permita la formación posterior a nivel industrial de una fibra continua en la que las nano-fibrillas se agregan juntas en estructuras cristalinas más grandes.

Para hilar la suspensión de celulosa en fibras, en primer lugar se debe forzar el paso de la suspensión celulósica de nano-fibrillas a través de una aguja, un troquel o una hiladora. La fibra pasa a través de un entrehierro hacia un rodillo de captación en donde se estira y se fuerza a que las nano-fibrillas se alineen bajo la acción de fuerzas de tracción mientras se seca la fibra. El nivel de alineamiento por tracción es debido a que la velocidad del rodillo de captación es superior a la velocidad de la fibra cuando sale del troquel. La relación de estas dos velocidades se denomina relación de extensión *–draw down ratio (DDR)–*. El alineamiento de dichas nano-fibrillas se mejora de forma ventajosa mediante el uso de un troquel hiperbólico diseñado para igualar las propiedades reológicas de la suspensión. El diseño de dichos troqueles está bien documentado y es de dominio público.

Si la fibra se estira y se extiende suficientemente, entonces la unión entre fibrillas será suficiente para formar una gran unidad cristalina. Por gran unidad cristalina se quiere decir agregados cristalizados que oscilan desde los 0,5  $\mu\text{m}$  de diámetro, preferentemente hasta el diámetro de la fibra. El tamaño preferido de las fibras estará en el intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Aunque se podrían hilar fibras de hasta 500  $\mu\text{m}$  o superior, es improbable que el tamaño de la unidad cristalina supere los 5-10  $\mu\text{m}$ . Se prevé que las fibras en la región de 1 a 10  $\mu\text{m}$  presenten unidades cristalinas más grandes y menos defectos cristalinos y por tanto una resistencia mayor. Se forman estructuras cristalinas más grandes a medida que se incrementa la extensión y del uso de relaciones de extensión (DDR) superiores resultarán fibras más fuertes.

Preferentemente la DDR se selecciona para que sea superior a 1,2, de forma ventajosa de 2. De forma más ventajosa, la DDR está por encima de 3. Se prefiere una relación de extensión seleccionada en el intervalo de 2 a 20 para obtener fibras que tengan unidades cristalinas grandes (por encima de 1  $\mu\text{m}$ ). Para conseguir una mayor agregación pueden ser necesarias relaciones de extensión por encima de esto. Se pueden usar relaciones de extensión por encima de 5000 si fueran necesarios diámetros de fibra más pequeños a partir de diámetros de fibra iniciales grandes tales como una reducción desde 240  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ . No obstante, dichas relaciones de extensión grandes no son un requisito imprescindible para conseguir la agregación que se necesita.

#### Etapa de secado

Es deseable que la mayoría del agua o del disolvente contenido en las fibras recién formadas a medida que se extruyen a través del troquel se retire durante el hilado. La retirada de la fase líquida *–o secado–* puede adoptar diversas formas. El enfoque preferido usa calor para retirar directamente la fase líquida. Por ejemplo, la fibra se puede hilar sobre un tambor calefactado para conseguir el secado o se puede secar usando una corriente de aire caliente, o calor radiante, aplicado a la fibra después de su extrusión y, preferentemente, antes de que alcance el tambor o carrete de captación.

Un enfoque alternativo sería pasar la fibra húmeda a través de un baño de coagulación para retirar la mayoría del agua, tras lo cual se podría secar adicionalmente mediante calentamiento.

Durante la etapa de secado, la fibra hilada se estira y la estructura nemática quiral dentro de la suspensión se devana de forma que las nano-fibrillas se orienten a lo largo del eje de la fibra en una fase nemática. A medida que la fibra comienza secar, las nano-fibrillas se aproximan y se forman puentes de hidrógeno para crear unidades cristalinas más grandes dentro de la fibra, manteniendo la formación nemática en estado sólido.

Cabe señalar que de acuerdo con una realización preferida de la invención los únicos aditivos para la suspensión además del agua son contraiones destinados a controlar la carga superficial de las fibras tales como los grupos sulfato.

#### Fibra

La fibra de acuerdo con la invención preferentemente contiene al menos el 90 % en peso, de forma ventajosa al menos el 95 % y más preferentemente por encima del 99 % de celulosa cristalizada. De acuerdo con una variante de la invención, la fibra está constituida por celulosa cristalizada. Para determinar la proporción relativa de material

cristalino y amorfo se podría utilizar un método analítico convencional que supone el uso de, por ejemplo, RMN en estado sólido o difracción de rayos X.

5 De acuerdo con una realización preferida de la invención, sólo hay presentes cantidades traza de celulosa amorfa (menos del 1 % en peso aproximadamente) en la superficie o en el núcleo de la fibra.

10 De acuerdo con otra realización preferida, la fibra comprende microcristales que están muy alineados en la dirección axial de la fibra. Por "muy alineados" se quiere decir que por encima del 95 %, preferentemente más del 99 %, de los microcristales están alineados en la dirección axial. Los niveles de alineamiento se pueden determinar mediante la evaluación de imágenes de microscopía electrónica. Es más preferido que la fibra esté fabricada de dicho(s) microcristal(es).

15 Es más preferido que la fibra de acuerdo con la presente invención tenga una alta resistencia a la tracción, por encima de al menos 20 cN/tex, pero más preferentemente en el intervalo de 50 a 200 cN/tex.

20 De acuerdo con la invención, la fibra puede tener una densidad de masa lineal, calculada de acuerdo con los estándares de la industria para fibras sintéticas industriales tales como el Kevlar y la fibra de carbono, que oscilan entre 0,05 y 20 Tex. Por lo general, dichas fibras pueden tener una densidad de masa lineal de 0,5 a 1,5 aproximadamente.

De acuerdo con una realización adicional la fibra se obtiene usando el método de la invención descrito dentro de la presente memoria descriptiva.

25 De acuerdo con una realización particularmente preferida de la invención, el proceso no supone el uso de disolventes orgánicos al menos durante la etapa de hilado. Esta característica es particularmente ventajosa puesto que la ausencia de disolvente orgánico no sólo es económicamente beneficiosa sino que también es ecológica. Así, de acuerdo con una característica de la invención, todo el proceso puede ser de base acuosa, puesto que la suspensión usada para el hilado de la fibra puede ser esencialmente de base acuosa. Por "esencialmente de base acuosa" se quiere decir que al menos el 90 % en peso del disolvente usado en la suspensión es agua. El uso de una suspensión de base acuosa durante el proceso de hilado es particularmente deseable debido a su baja toxicidad, bajo coste, facilidad de manipulación y beneficios para el medio ambiente.

### Breve descripción de los dibujos

35 Con el fin de que la invención se entienda más fácilmente y se ponga en práctica, ahora se hará referencia a las Figuras acompañantes que ilustran algunos aspectos de algunas realizaciones de la invención.

**Figura 1:** Es una imagen de FEG-SEM de gel de celulosa después de la hidrólisis y extracción por centrifugación.

40 **Figura 2:** Es una imagen de FEG-SEM de agua de lavado después de la hidrólisis y extracción por centrifugación.

**Figura 3:** Es una imagen de FEG-SEM de sedimentos de gel de celulosa después del primer lavado.

**Figura 4:** Es una imagen de FEG-SEM de agua de lavado después del primer lavado.

45 **Figura 5:** Es una imagen de FEG-SEM de una suspensión de nano-fibrillas de celulosa después del segundo lavado.

**Figura 6:** Es una imagen de FEG-SEM de agua de lavado después del segundo lavado.

**Figura 7:** Es una imagen de FEG-SEM de gel de nano-fibrillas de celulosa después del tercer lavado.

**Figura 8:** Es una imagen de FEG-SEM de agua de lavado después del tercer lavado.

50 **Figura 9:** Es una fotografía de un dispositivo usado en el Ejemplo 3 para el hilado de la fibra.

**Figura 10:** Es un primer plano de la Figura 9 mostrando las posiciones respectivas de la aguja y el tambor calefactado.

**Figura 11:** Es una imagen de FEG-SEM a 50.000x de una fibra hilada usando una DDR baja.

**Figura 12:** Es una imagen de bajo aumento de una fibra hilada de 40 µm (1000x aumentos) de acuerdo con la invención.

55 **Figura 13:** Es una imagen de FEG-SEM de una fibra hilada de 40 µm de acuerdo con la invención

**Figura 14:** Es una ampliación de la imagen mostrada en la Figura 13 (Imagen de FEG-SEM a 50.000x).

**Figura 15:** Es una imagen a 50.000x aumentos que muestra una fibra de acuerdo con la invención que está fracturada.

**Figura 16:** Es una imagen de la parte inferior de una de las fibras hiladas a la DDR de acuerdo con la invención.

60 **Figuras 17a y 17b:** Es una imagen de un reómetro de línea de hilado usado en el Ejemplo 4

**Figura 18:** Es una imagen de una fibra hilada usando el reómetro de línea de hilado de la Figura 17a.

**Figura 19:** Es una ampliación de la imagen de la Figura 18 que muestra la orientación de las nano-fibrillas en la superficie de la fibra y en el punto de fractura de la fibra.

65 **Figura 20:** Es una gráfica que muestra el impacto del tiempo de diálisis sobre el potencial Zeta de las suspensiones de nano-fibrillas de celulosa. La gráfica muestra el valor absoluto además del potencial que está cargado negativamente.

**Figura 21:** Es una gráfica que muestra la fracción volumétrica de la fase anisotrópica en relación con la concentración de celulosa de nano-fibrillas de celulosa a base de algodón después de permitir que se equilibren durante 12 días.

**Figura 22:** Una comparación de imágenes de microscopía de luz polarizante de fibras extendidas y sin extender a 200x aumentos. Se puede observar el aumento de la birrefringencia en la fibra extendida, lo que indica una estructura más alineada. La textura áspera de la superficie de la fibra sin extender se debe a dominios retorcidos (quirales), que son parte permanente de la estructura de la fibra una vez que se ha secado.

### Ejemplo 1: Proceso de extensión y preparación de nano-fibrillas de celulosa

La fuente de nano-fibrillas de celulosa usada en el ejemplo ha sido papel de filtro, y más en particular papel de filtro de celulosa Whatman del nº 4. Naturalmente, las condiciones experimentales pueden variar para diferentes fuentes de nano-fibrillas de celulosa.

El papel de filtro se corta en piezas pequeñas y a continuación se muele en un molino de bolas hasta un polvo que puede atravesar un tamiz de calibre 20 (0,841 mm).

El polvo obtenido del molino de bolas se hidroliza usando ácido sulfúrico de la forma siguiente:

Se hidroliza polvo de celulosa a una concentración del 10 % (peso/peso) usando ácido sulfúrico al 52,5 % a una temperatura de 46 °C durante 75 minutos con agitación constante (usando una placa caliente/agitador magnético). Después de que concluya el periodo de hidrólisis, la reacción se inactiva añadiendo agua desionizada en exceso igual a 10 veces el volumen de hidrólisis.

La suspensión de hidrólisis se concentra por centrifugación a un valor de fuerza centrífuga relativa (RCF) de 17.000 durante 1 hora. A continuación la celulosa concentrada se lava tres veces más y se vuelve a diluir después de cada lavado usando agua desionizada seguido de centrifugación (valor de RCF 17.000) durante 1 hora. El siguiente ejemplo ilustra los beneficios del lavado y la centrifugación repetida en el fraccionamiento con la retirada posterior de los restos fibrilares.

### Ejemplo 2: Estudio de lavado y fraccionamiento

Se han obtenido fotografías de la suspensión concentrada por una parte y del agua de lavado usando un microscopio de emisión de barrido-cañón de emisión de campo (FEG-SEM) para demostrar el impacto de la centrifugación sobre el fraccionamiento de las suspensiones de nano-fibrillas. Después de la hidrólisis y extracción se llevaron a cabo tres lavados adicionales. Todas las imágenes reproducidas en este estudio se muestran a 25.000x aumentos.

#### Hidrólisis y extracción

Se usó el proceso de hidrólisis convencional sobre papel de filtro (Whatman Nº 4) pasado por un molino de bolas (concentración de ácido sulfúrico al 52,5 %, 46 °C y 75 minutos).

Después de la hidrólisis de 30 g de un papel de filtro pasado por un molino de bolas, la suspensión de nano-fibrillas diluidas se separó en 6 botellas de 500 ml, que se pusieron en la centrífuga. El primer lavado se llevó a cabo durante una hora a 9000 rpm (17.000 G). Después de este tiempo se obtuvieron dos fases diferentes, un producto en solución ácida procedente de la hidrólisis (agua de lavado) y un sedimento de gel de celulosa concentrada (20 % de celulosa).

La Figura 1 muestra una imagen de FEG-SEM de la estructura del gel formado después del primer lavado. La estructura de las nano-fibrillas de celulosa individuales se puede observar con una estructura de dominio fuerte. No obstante, es bastante difícil discriminar las fibrillas individuales. Se cree que esto se debe a la presencia de celulosa amorfa y restos finos.

La Figura 2 muestra una imagen de FEG-SEM de la solución ácida restante. No es posible identificar nano-fibrillas de celulosa individuales. En la imagen se puede observar cierta estructura pero está empañada por lo que se cree que es celulosa principalmente amorfa y restos fibrilares que son demasiado pequeños para poderse discriminar a estos aumentos.

#### Primer lavado

El sedimento del gel se dispersó en 250 ml de agua desionizada para una limpieza más profunda en este y posteriores lavados. La solución se hiló en la centrífuga durante una hora y el sedimento del gel de celulosa y el agua de lavado se volvieron a evaluar. La Figura 3 muestra la estructura del gel de celulosa después del primer lavado. La estructura de las nano-fibrillas de celulosa es más clara que después de la primera extracción. Se cree que esto se debe a la extracción de mucha de la celulosa amorfa y de los restos fibrilares finos durante la segunda

centrifugación. La Figura 4 muestra una imagen del agua de lavado después del primer lavado. Es similar al de la Figura 2 y se cree que aún está constituido principalmente por celulosa amorfa y restos fibrilares finos. El carácter amorfo del material estaba respaldado por el hecho de que es muy inestable bajo el haz de electrones. Fue extremadamente difícil capturar una imagen antes de que se destruyese. Este problema no se observó en la misma medida con las nano-fibrillas cristalinas.

#### Segundo lavado

Después del segundo lavado no parece haber mucha diferencia en la estructura de las nano-fibrillas en el gel de celulosa (Figura 5) en comparación con el lavado anterior (Figura 3). No obstante, la imagen del agua de lavado procedente de esta centrifugación (Figura 6) tiene más estructura que en el agua de lavado anterior. Se cree que se debe a la eliminación de la mayoría de la celulosa amorfa en el lavado anterior. Lo que queda ahora parecen ser algunos de los restos más grandes y nano-fibrillas de celulosa más pequeñas.

#### Tercer lavado

Después del tercer lavado las nano-fibrillas de celulosa son más fáciles de discriminar y la imagen del gel (Figura 7) parece ser comparable a la del agua de lavado observada en la Figura 8. Es evidente que después del segundo lavado que se ha retirado la mayoría de los restos finos de la suspensión y de ahí en adelante se están perdiendo las nano-fibrillas de mejor calidad. Basándose en estas observaciones, se tomó la decisión de usar la suspensión de nano-fibrillas de celulosa obtenida después del tercer lavado para su posterior procesamiento en fibras.

#### Preparación continuada de la suspensión de nano-fibrillas de celulosa: Diálisis

Al final de la cuarta centrifugación, la suspensión de celulosa se volvió a diluir con agua desionizada y a continuación se dializó contra agua desionizada usando un tubo de diálisis Visking con un límite de peso molecular de 12.000 14.000 Daltons.

La diálisis se usa para reducir el potencial Zeta de la suspensión desde -50-60 mV aproximadamente hasta preferentemente entre -30 mV y -33 mV. Realizar el proceso de diálisis con agua desionizada puede llevar 2-3 semanas aproximadamente a presión ambiente. La Figura 20 muestra los resultados de un ensayo de diálisis de 4 semanas en el que se analizaron a diario tres lotes de nano-fibrillas de celulosa hidrolizada, que incluyen directamente después de la hidrólisis sin diálisis (D0), para determinar el potencial Zeta usando un sistema Malvern Zetasizer Nano ZS.

Los datos son la media de al menos 3 lecturas con la desviación estándar que se muestra en forma de barras de error en las gráficas. Los datos del potencial Zeta fueron consistentes entre lotes, lo que indica que después de 1 día de diálisis se consigue un equilibrio relativamente estable pero de corta duración a un potencial Zeta de entre -40 y -50 mV, aunque con cierta varianza como demuestran las desviaciones estándar. Después de 5 a 10 días (dependiendo del lote) el valor de Zeta se redujo con una tendencia aparentemente lineal hasta alcanzar -30 mV aproximadamente después de 2 a 3 semanas de diálisis aproximadamente.

Para acelerar este proceso se podría usar un equipo de diálisis presurizado. Como alternativa para acelerar el proceso, las suspensiones se pueden sacar antes de diálisis (por ejemplo, 3 días) y posteriormente se pueden tratar con calor (para retirar parte de los grupos sulfato) o un contraión tal como cloruro cálcico para reducir el potencial Zeta al nivel necesario.

La diálisis es particularmente ventajosa cuando se usa ácido sulfúrico para llevar a cabo la hidrólisis. Un potencial Zeta inferior a -30 mV produce una suspensión estable a una alta concentración con la agregación de nano-fibrillas que puede dar lugar a una interrupción del flujo de la suspensión durante el hilado. Un potencial Zeta por encima de -35 mV da lugar a una mala cohesión en la fibra durante el hilado, incluso a altas concentraciones. La baja cohesión significa que la fibra húmeda fluye como un fluido de baja viscosidad, que no se puede someter a tensión y extensión antes del secado. Un proceso que es particularmente ventajoso en el devanado de la torsión quiral puesto que si la fibra se seca completamente bajo tensión antes de que la torsión quiral se devane, la fibra se contraerá longitudinalmente produciendo la rotura de la fibra. Una vez que las nano-fibrillas estén alineadas con el eje de la fibra, la contracción tendrá lugar lateralmente reduciendo el diámetro de la fibra e incrementando la coherencia y resistencia de la fibra. Las nano-fibrillas también serán capaces de deslizarse más fácilmente entre sí facilitando el proceso de extensión.

#### Dispersión y filtrado

Después de la diálisis, las preparaciones de celulosa se someten a sonicación usando un procesador ultrasónico hielscher UP200S con un S14 Tip durante 20 minutos (en dos tandas de 10 minutos para evitar su sobrecalentamiento) para dispersar cualquier agregado. La suspensión dispersada a continuación se vuelve a centrifugar para producir la suspensión concentrada de alta viscosidad necesaria para el hilado.

En el primer ejemplo de hilado, el gel de nano-fibrillas de celulosa se concentró al 20 % de sólidos usando la centrífuga. En el segundo ejemplo, la concentración se incrementó hasta el 40 % para incrementar la resistencia del gel húmedo.

5 **Ejemplo 3: Hilado de una fibra cristalizada sobre un tambor caliente**

10 El primer ejemplo de hilado supone el uso del aparato (10) mostrado en la Figura 9 en el que el gel de nano-fibrillas de celulosa se extruye desde una jeringa (12) con un diámetro de aguja de 240  $\mu\text{m}$ . El proceso de inyección se controló con una bomba de jeringa (14) conectada a un torno. La fibra extruida procedente de la jeringa se inyectó en un tambor pulido (16) capaz de girar hasta 1600 rpm. El tambor 16 se calentó a 100 °C aproximadamente. El uso del tambor de jeringa automatizado (14) y el tambor calefactado rotatorio (16) permitió unos caudales y unas relaciones de extensión (DDR) bien definidos y controlados.

15 Como se muestra mejor en la Figura 10, la aguja de la jeringa (12) está casi en contacto con el tambor calefactado (16) sobre el que se inyectan las fibras de celulosa mientras el tambor está girando, consiguiendo así un entrehierro pequeño. El tambor calefactado (16) proporciona el secado rápido de las fibras que permite que las fibras se estiren en tensión dando lugar al alineamiento por tensión y el devanado de la estructura nemática quiral de las nano-fibrillas de celulosa.

20 Cuando una fibra se hila sin extensión, la Figura 11 muestra que el alineamiento de las fibrillas sobre la superficie de la fibra es más o menos aleatorio.

25 El alineamiento de las fibras a una DDR significativamente superior permite un mejor alineamiento de las fibrillas y fibras más delgadas. La Tabla 1 a continuación resume los detalles de dos caudales que se usaron para alinear fibras con éxito. La tabla también proporciona los diámetros predichos de la fibra que fueron casi exactamente los que se consiguieron. La manipulación manual de las fibras también indicaba mejoras claras en la resistencia de las fibras con el incremento de la relación de extensión. Como se ha predicho, el diámetro de la fibra se redujo con el incremento de la relación de extensión.

30 Tabla 1

Caudal de la jeringa (ml/min)	Velocidad de salida de la aguja con un DI de 0,2 mm (m/min)	Velocidad de captación de nuestro tambor de captación que gira a 1600 rpm (m/min)	DDR	Diámetro previsto de la fibra ( $\mu$ )
6,4	204	437	2,15	93
3,2	102	437	4,29	46

35 En condiciones de extensión más rápidas se observó un buen alineamiento de las fibrillas con la mejor relación de extensión. La Figura 12 muestra la cara superior de dicha fibra de 40  $\mu\text{m}$  a 1000x aumentos y la Figura 13 muestra una imagen de FEG-SEM de esta fibra obtenida con una DDR de 4,29 aproximadamente. El borde inferior izquierdo (20) de la fibra estaba en contacto con el tambor calefactado (16). Adyacente a esto es posible observar el flujo turbulento de las fibrillas (22). La parte superior derecha de la imagen no está completamente enfocada. No obstante, es posible observar el flujo lineal (alineamiento nemático) de las fibrillas. La Figura 14 muestra una ampliación de la primera imagen sobre los límites entre el flujo turbulento (22) y el flujo lineal (24).

40 Para retirar las irregularidades asociadas al secado por contacto con el tambor, en el ejemplo siguiente se usó un dispositivo de hilado diferente.

45 La Figura 15 muestra una fibra fracturada de "40 $\mu$ ". De esta imagen es evidente que las nano-fibrillas están orientadas en una estructura nemática. La imagen demuestra que el estiramiento de la fibra antes del secado puede orientar con éxito las nano-fibrillas. Las fibras no se fracturaron a nivel de nano-fibrilla individual sino a nivel de agregado. Con frecuencia los agregados están por encima de 1  $\mu\text{m}$  (véase Figura 15 que muestra los agregados (28) de 1,34 y 1,27  $\mu\text{m}$ ). Esta agregación se produce a medida que las nano-fibrillas se fusionan en condiciones de temperatura elevadas.

50 La Figura 16 muestra la cara inferior de una de las fibrillas hiladas a la relación de extensión más elevada. A partir de la imagen se puede observar que la fibra no es completamente cilíndrica puesto que se ha hilado en un tambor plano. El tambor era visualmente liso, sin embargo, a nivel micrométrico presenta ciertas rugosidades que dan lugar a las cavidades (30) sobre la cara inferior de la fibra a medida que se seca. Estas cavidades (30) tendrán un gran impacto sobre la resistencia de la fibra y este proceso de cavitación daría lugar a fibras de menor resistencia.

55 En un segundo proceso de hilado descrito en el Ejemplo 4 a continuación se proporciona un enfoque alternativo en el que la fibra que sale del troquel se deja secar sin contacto con el tipo de tambor usado por nosotros.

60 **Ejemplo 4**

El segundo ejemplo de hilado implica el uso de un reómetro de línea de hilado (32) que se muestra en las Figuras 17a y 17b. Este reómetro (32) comprende un cilindro (33), que contiene la suspensión de celulosa y se comunica con un troquel (34). La fibra extruida se pasa a través de una cámara de secado (35) y se seca en ella mediante una corriente de aire caliente antes de ser capturada en el carrete de captación (36).

- 5 Las principales diferencias entre este proceso de hilado y el del ejemplo anterior son las siguientes:
- El proceso de extrusión de la fibra se controla con más precisión
  - La fibra una vez extruida se seca con aire caliente en lugar de en un tambor calefactado que permite la producción de una fibra cilíndrica perfecta. La Figura 18 muestra una imagen de la superficie lisa de una fibra de 100  $\mu\text{m}$  que se hila a partir de una aguja de 250  $\mu\text{m}$  (1000x aumentos) usando el reómetro de la Figura 17a.
  - Debido a que la fibra se seca al aire, se requiere un entrehierro sustancialmente más grande para permitir el secado de la fibra antes de que se recoja posteriormente sobre un carrete de captación que proporciona la extensión (estiramiento) a la fibra. Antes de que pueda tener lugar el hilado a alta velocidad, se ha de extender una fibra líder "húmeda" del troquel y se ha de adherir al carrete de captación. El carrete de captación y la velocidad de alimentación se incrementan hasta un punto en el que podemos conseguir la relación de extensión necesaria para estirar la fibra y conseguir el alineamiento por tensión de las fibrillas. Esta extensión da lugar a un adelgazamiento de la fibra desde el diámetro inicial del troquel o la aguja (en este caso 240  $\mu\text{m}$ ) hasta cualquier espesor de fibra necesario. Idealmente, cuanto más delgada es la fibra, menos defectos potenciales, que darán lugar a una mayor resistencia. Una fibra que tenga un diámetro de 5  $\mu\text{m}$  tiene un relación de área a volumen superficial muy elevada, lo que permite una transferencia de calor y un secado rápidos y por tanto estará dotada de una alta resistencia.
  - Este entrehierro más grande significa que la resistencia en mojado de la suspensión de nano-fibrillas debe ser mucho mayor que en el ejemplo anterior. Para obtener la mayor resistencia en mojado, el contenido de sólidos en la suspensión se debe incrementar de un 20 % a un 40 % lo que produce una viscosidad mucho más elevada.

En el ejemplo proporcionado, una vez que la suspensión de nano-fibrillas se hubo concentrado al 40 % de sólidos aproximadamente (centrifugando la suspensión de celulosa durante 24 horas a 11.000 rpm), se decantó en una jeringa que se había centrifugado a 5000 revoluciones por minuto durante 10-20 minutos para retirar bolsas de aire. A continuación el gel se inyectó en el orificio del reómetro de una sola vez para evitar que se formen más cavidades de aire. Las bolsas de aire en el gel pueden dar lugar a la rotura de la fibra durante el hilado y se deben evitar. La DDR usada en este ejemplo fue bastante baja, en torno a 1,5 y con una DDR superior se debería obtener un alineamiento incluso mejor.

La Figura 19 es un primer plano de la Figura 18 y muestra que las nano-fibrillas en la fractura están alineadas a lo largo del eje de la fibra. Un examen detallado revela que las nano-fibrillas sobre la superficie de la fibra también están orientadas a lo largo del eje de la fibra.

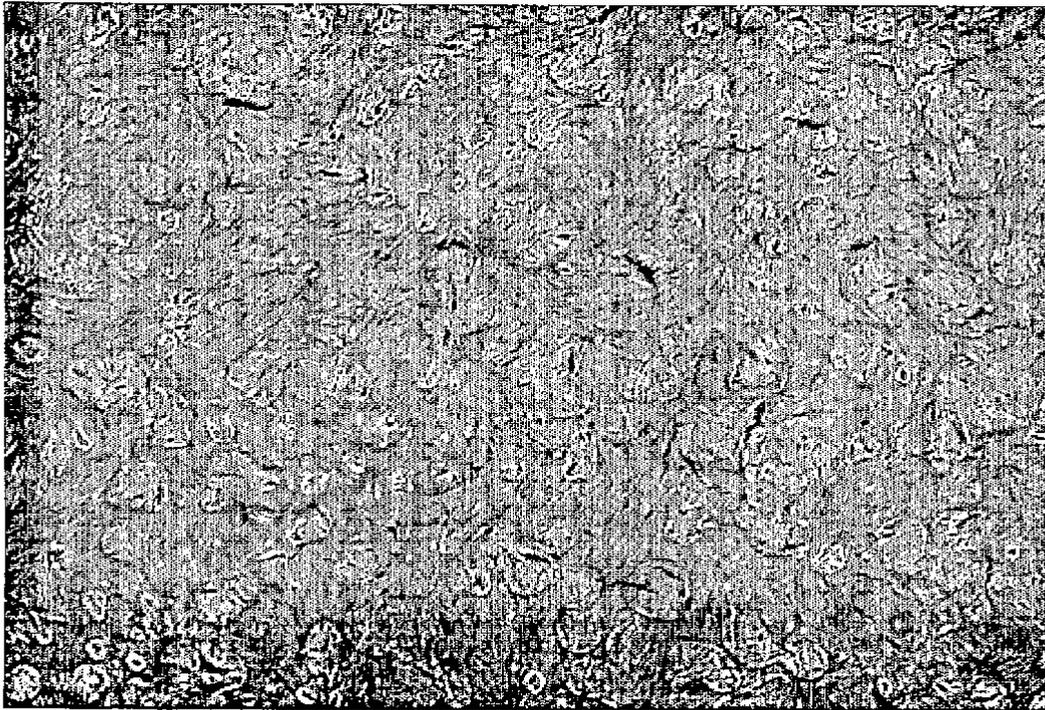
Para fines ilustrativos, la Figura 22 muestra imágenes de microscopía de luz polarizante de fibras extendidas y sin extender a 200x aumentos. La fibra sin extender tiene una superficie rugosa en comparación con la fibra extendida. La superficie rugosa de la fibra sin extender está provocada por los dominios periódicos retorcidos como consecuencia de la torsión quiral. Las nano-fibrillas se agregan juntas en estructuras retorcidas a escala micrométrica durante el secado. Durante el proceso de extensión, la torsión quiral se devana dando lugar a una superficie lisa.

Otras modificaciones serán evidentes para el experto en la materia y se considera que entran dentro del alcance y ámbito amplios de la invención. En particular, la DDR se puede incrementar para mejorar aún más el alineamiento de las nano-fibrillas y reducir el diámetro de la fibra. Esto ayudará a minimizar los defectos e incrementar la agregación de las nano-fibrillas en agregados más grandes. También se pueden diseñar troqueles hiperbólicos que tengan en cuenta la reología de la suspensión de celulosa a hilar. El diseño de dichos troqueles está bien documentado y es de dominio público como mecanismo para alinear otras soluciones de cristal líquido tales como las usadas en Lyocell.

55

**REIVINDICACIONES**

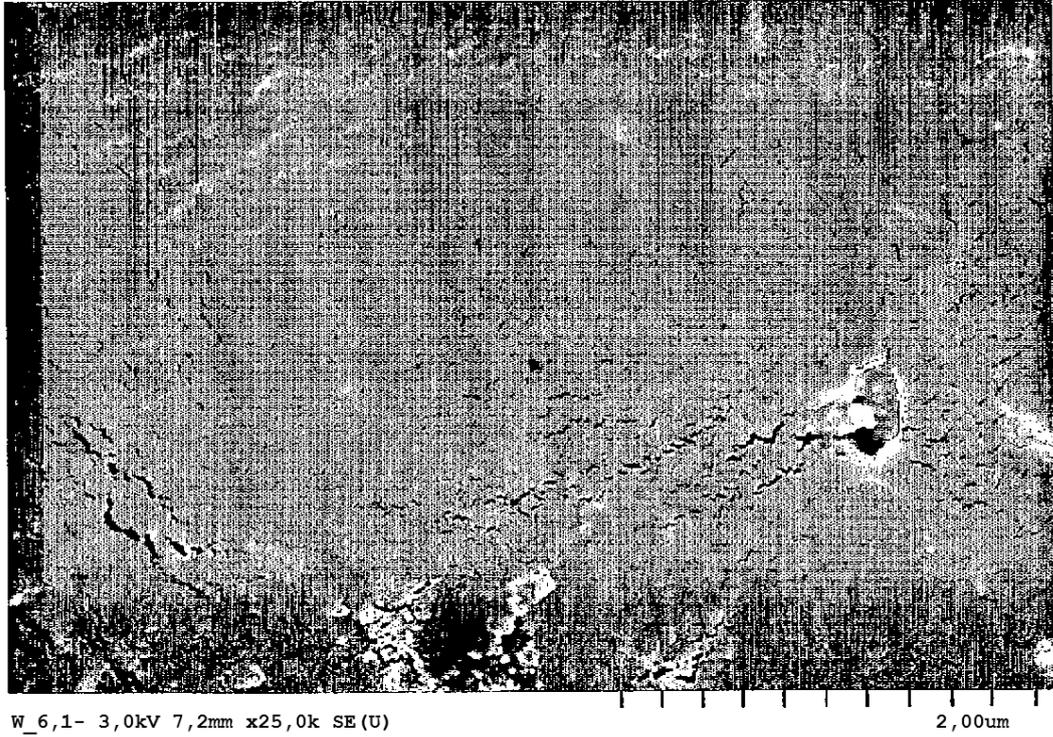
- 5 1. Un método para el hilado de una fibra continua que comprende nano-fibrillas de celulosa que se alinean a lo largo del eje principal de la fibra a partir de una suspensión liotrópica de nano-fibrillas de celulosa, consiguiéndose dicho alineamiento de las nano-fibrillas mediante la extensión de la fibra extrudida a partir de un troquel, hiladora o aguja, en el que dicha fibra se seca en extensión y las nano-fibrillas alineadas se agregan para formar una fibra continua.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas nano-fibrillas de celulosa se extraen de un material rico en celulosa tal como pulpa de madera o algodón.
3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha suspensión es de base acuosa.
- 15 4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho método comprende una etapa de extracción que comprende la hidrólisis de una fuente de celulosa con un ácido tal como ácido sulfúrico.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha etapa de extracción comprende al menos una etapa de lavado.
- 20 6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha etapa de extracción comprende al menos una etapa de separación para retirar los restos fibrilares después de, o en lugar de, dicha etapa de lavado y que se lleva a cabo por centrifugación o separación de fases.
- 25 7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicha suspensión se homogeneiza antes del hilado para dispersar los agregados.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha suspensión de fibra contiene nano-fibrillas de celulosa con un potencial Zeta medio que oscila entre -20 mV y -60 mV.
- 30 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha suspensión contiene nano-fibrillas de celulosa con un potencial Zeta medio que oscila entre -30 mV y -35 mV.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicha suspensión comprende un nivel de sólidos concentrados que oscila entre el 10 y el 60 % en peso.
- 35 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la relación de extensión de dicha etapa de hilado es superior a 1,2.
- 40 12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicha relación de extensión se selecciona para que esté en el intervalo de 2 a 20.
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho método comprende el hilado de dicha suspensión en una fibra y en el que dicha fibra extruida se seca esencialmente durante el hilado.
- 45 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el alineamiento de dichas nano-fibras se mejora con el uso de un troquel hiperbólico diseñado para igualar las propiedades reológicas de la suspensión.
- 50 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicha suspensión es una suspensión concentrada de alta viscosidad.
16. Una fibra a base de celulosa obtenida de acuerdo con el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
- 55 17. Una fibra a base de celulosa que contiene al menos el 90 % en peso de celulosa cristalizada.
18. La fibra de la reivindicación 17, en la que dicha fibra comprende una microestructura muy alineada o continua que dota a dicha fibra de una resistencia a la tracción mínima de 20 cN/tex.
- 60 19. La fibra de las reivindicaciones 17 o 18, en la que dicha fibra comprende al menos el 95 % de celulosa cristalizada.
20. La fibra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en la que dicha fibra tiene una densidad de masa lineal que oscila entre 0,05 y 20 Tex.
- 65



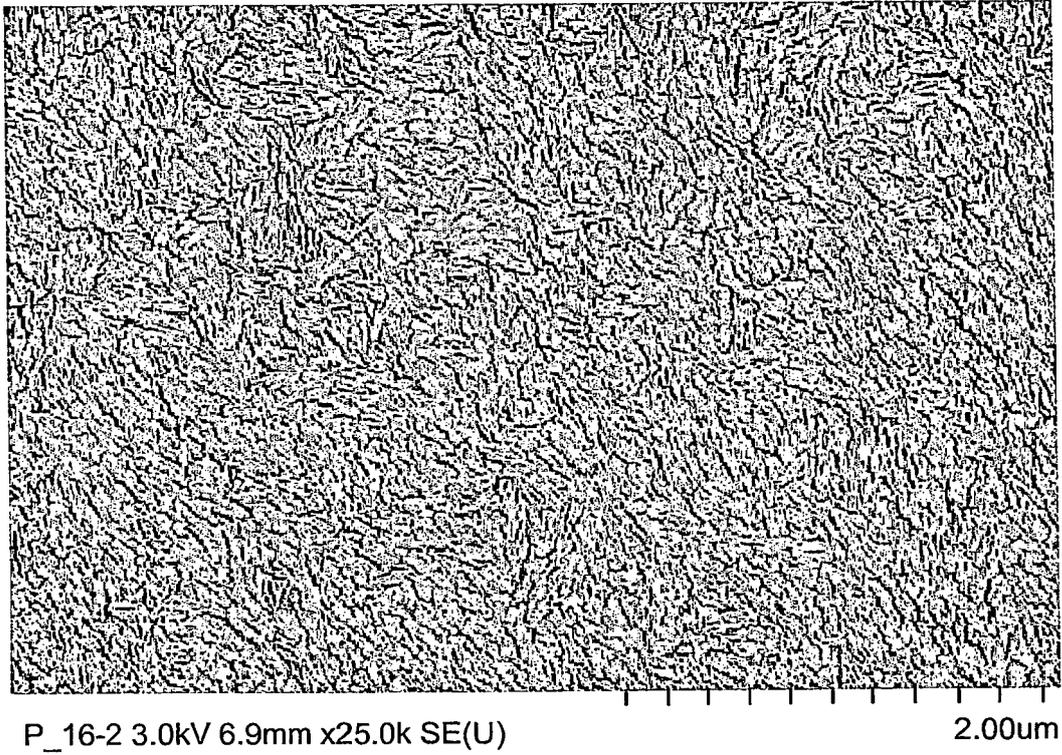
P\_16-1 3,0kV 6,7mm x 25,0k SE (U)

2,00UM

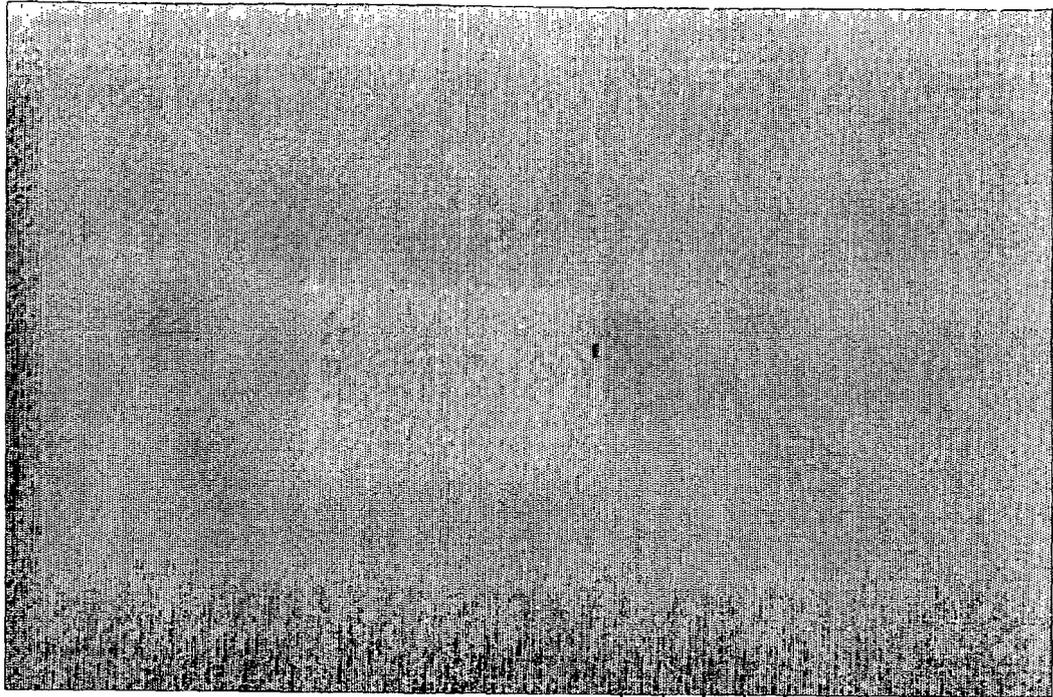
*Fig. 1*



*Fig. 2*



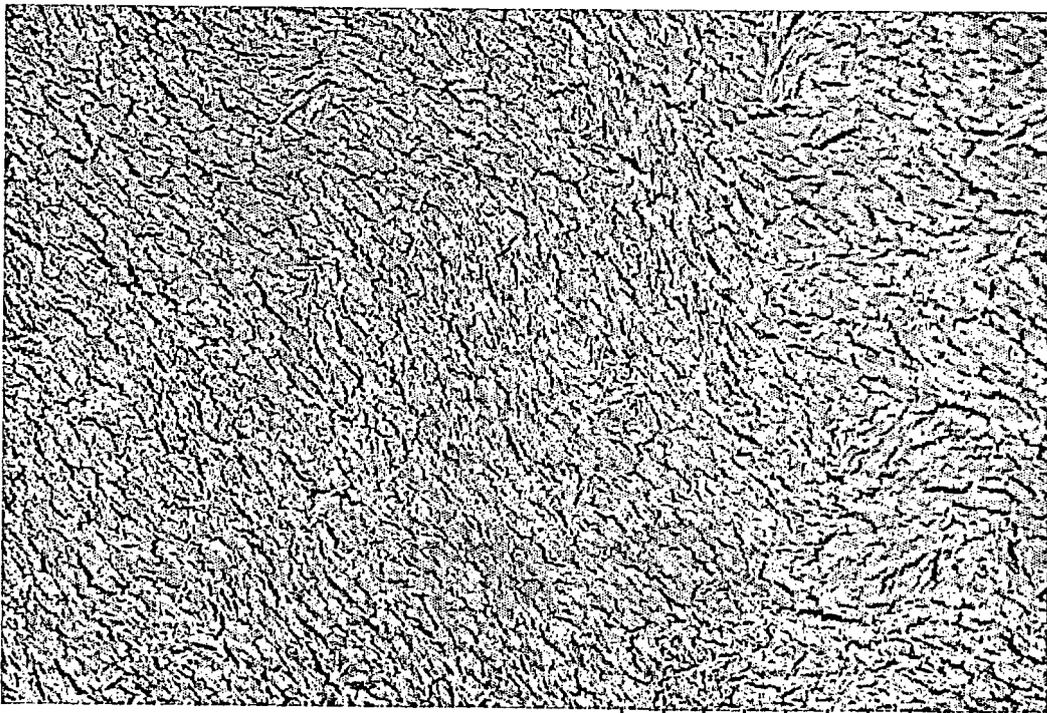
*Fig. 3*



W\_13-2 3.0kV 6.2mm x25.0k SE(U)

2.00um

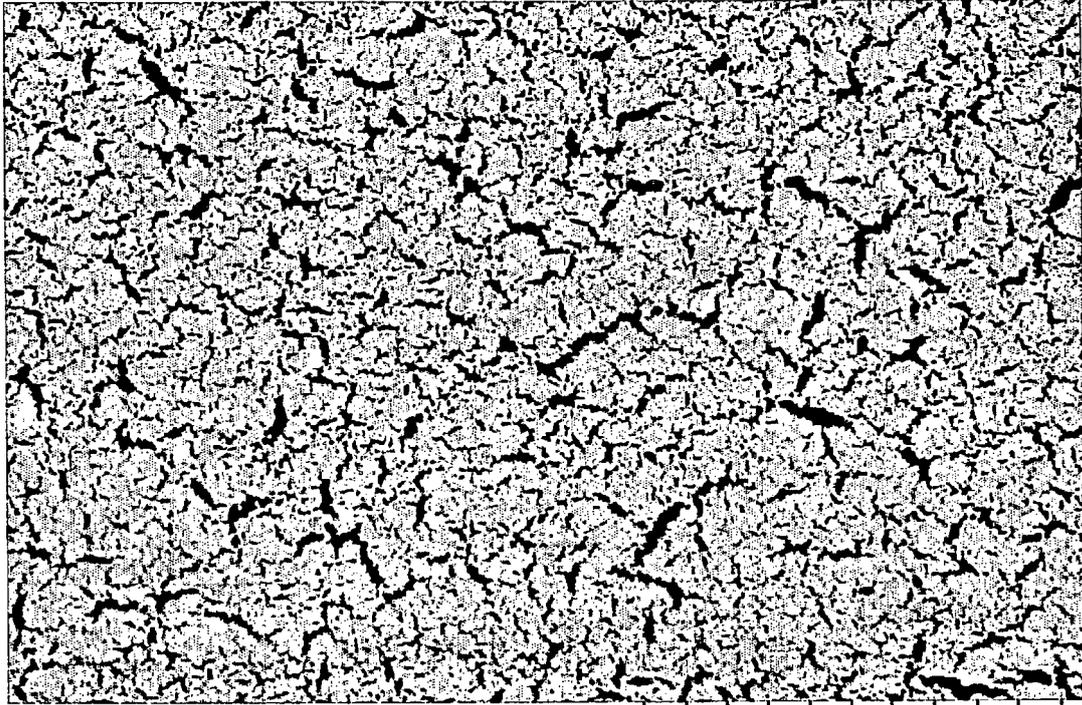
*Fig. 4*



P\_13-3 3.0kV 6.8mm x25.0k SE(U)

2.00um

*Fig. 5*



W\_7-3 3.0kV 6.3mm x25.0k SE(U)

2.00um

*Fig. 6*

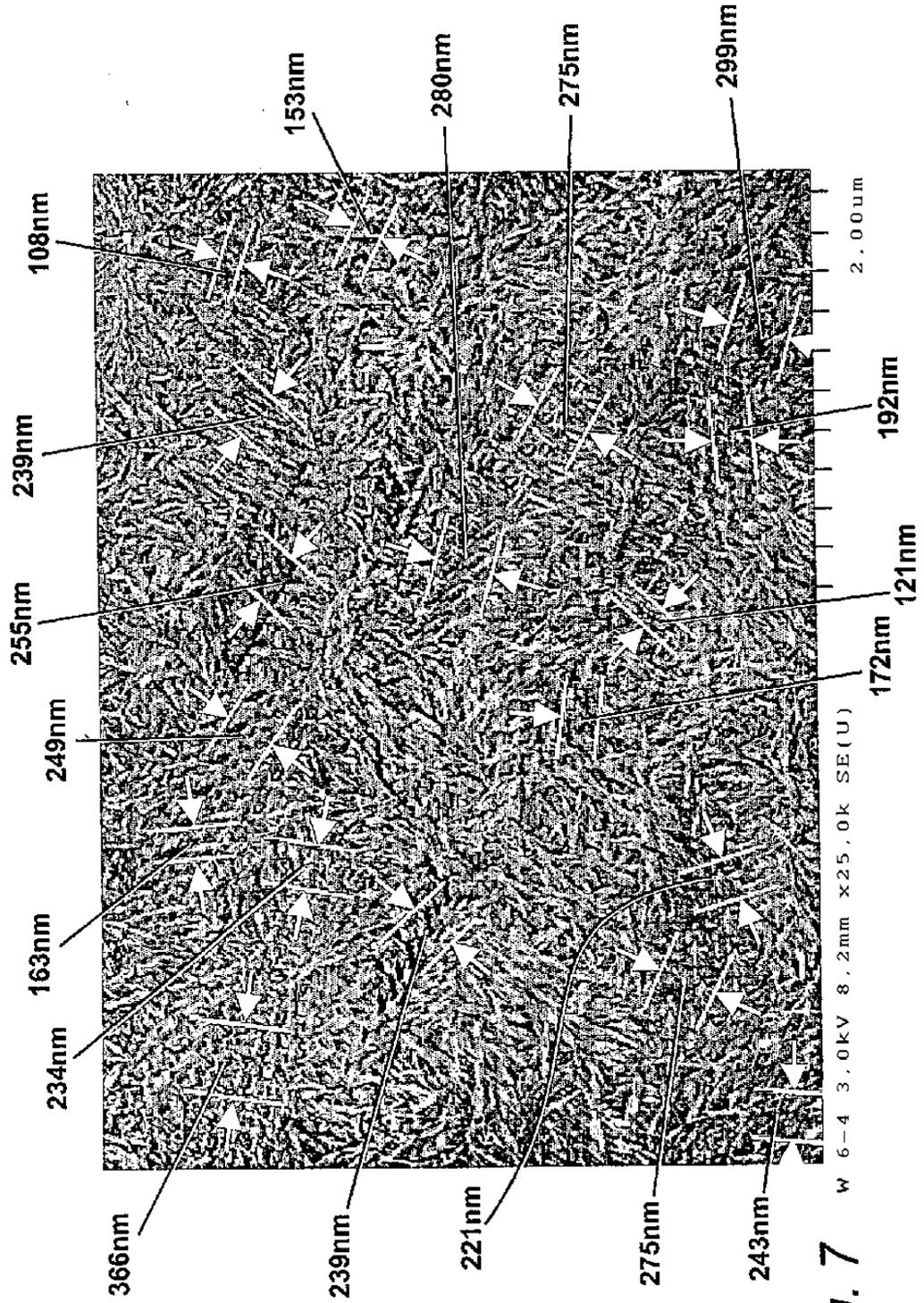
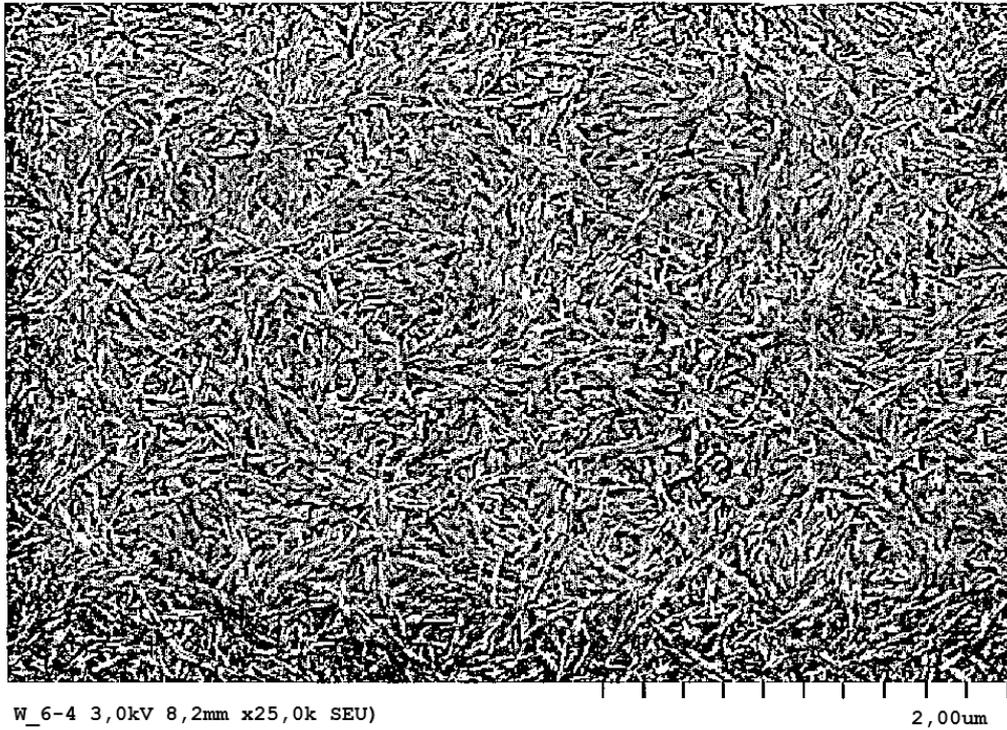
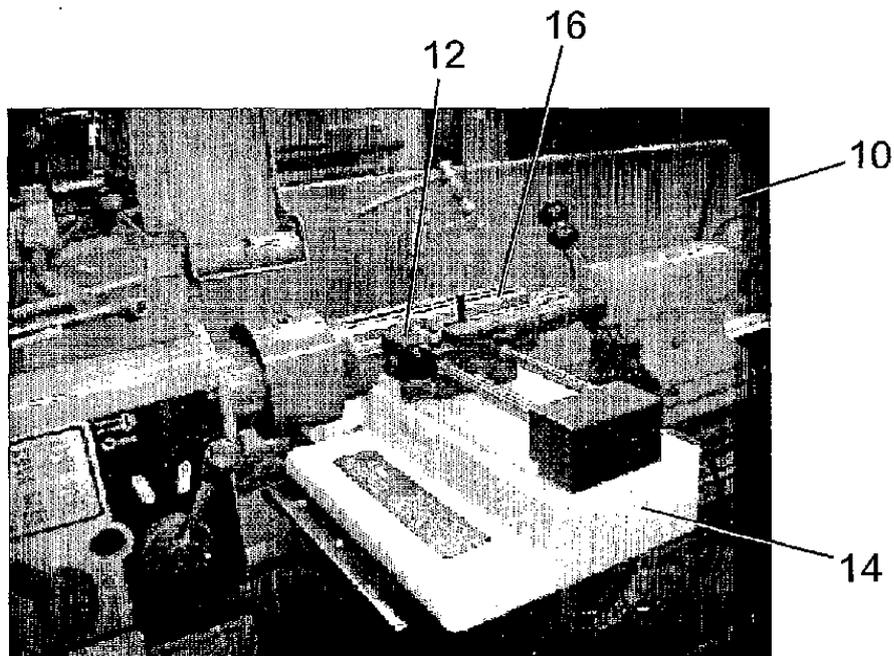


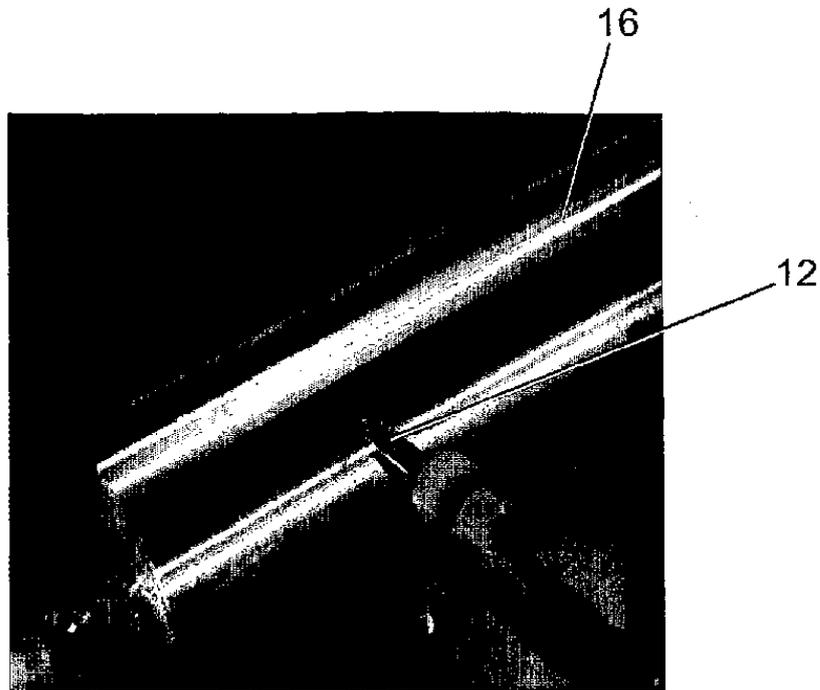
Fig. 7



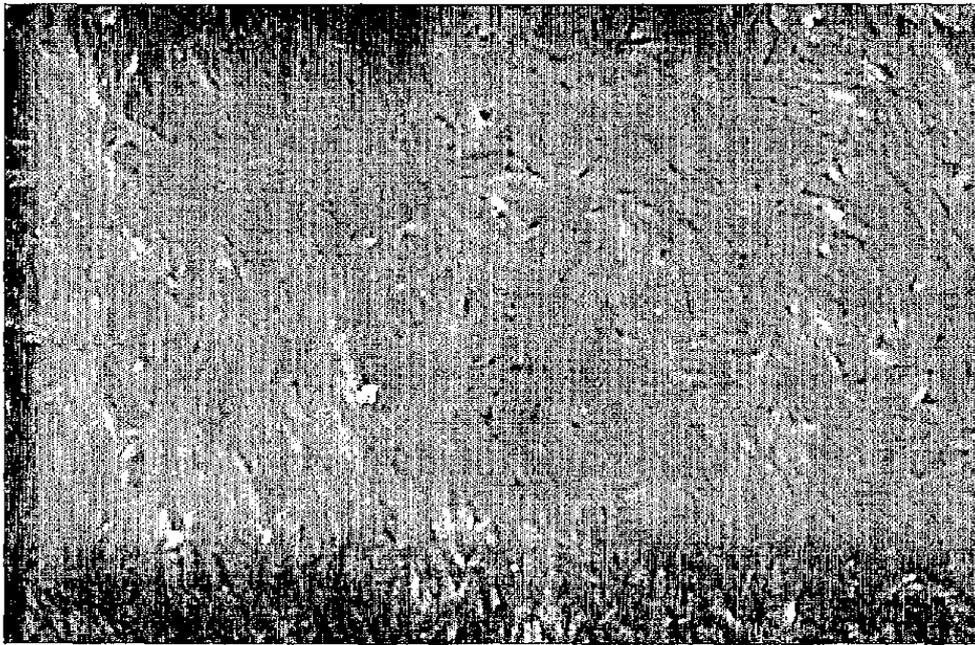
*Fig. 8*



*Fig. 9*



*Fig. 10*



52,5%\_3A 3,0kV 6,3mm x500k SEU)

1,00um

*Fig. 11*

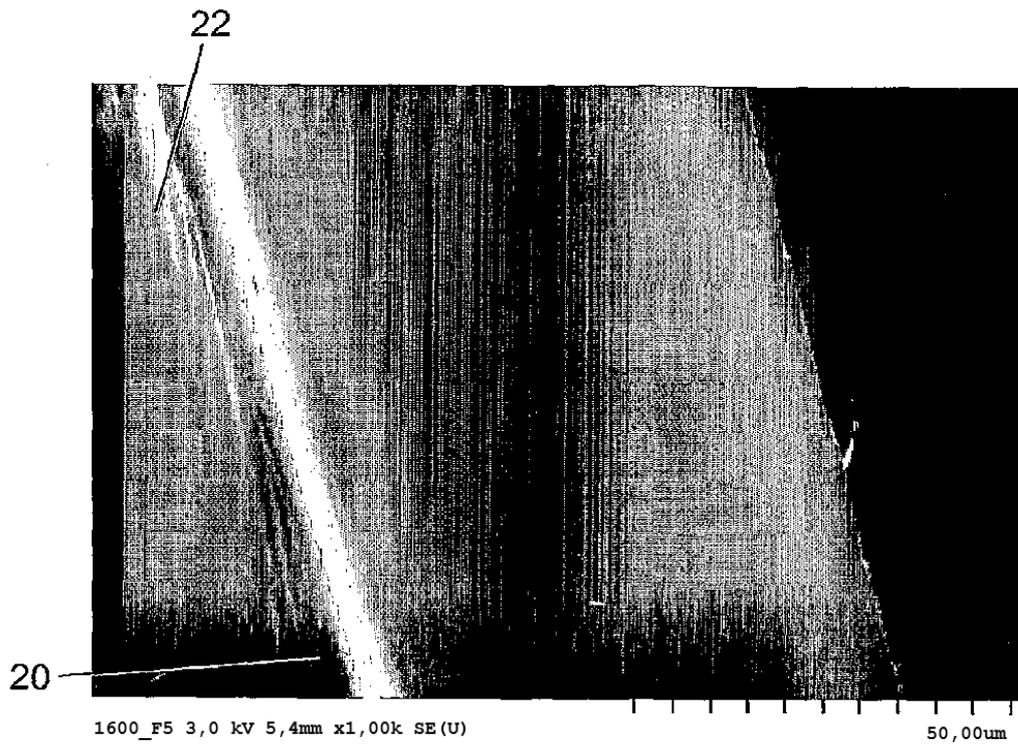


Fig. 12

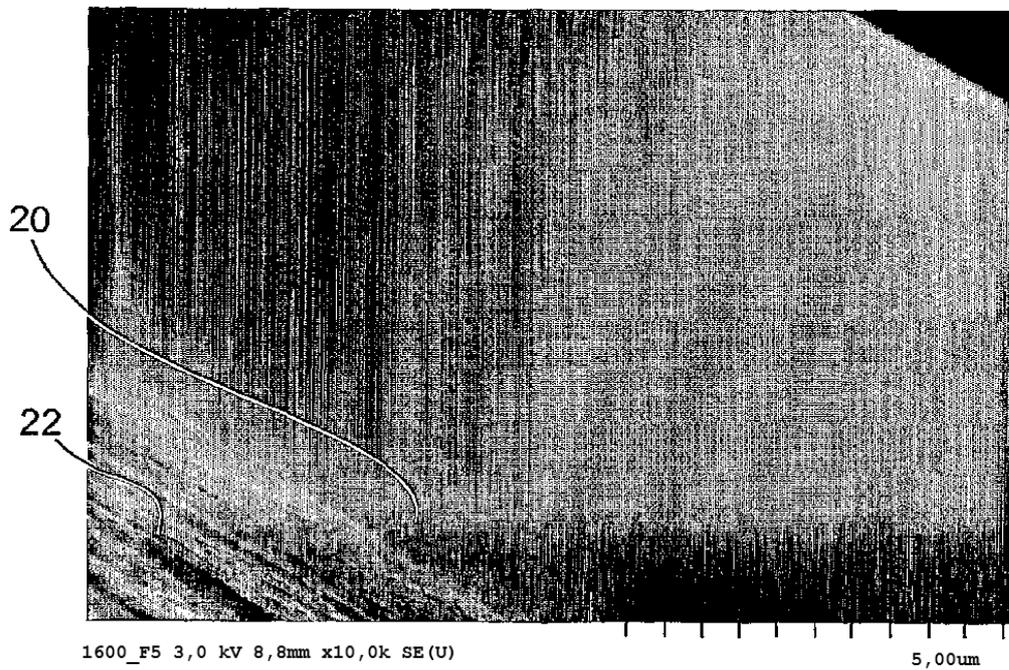


Fig. 13

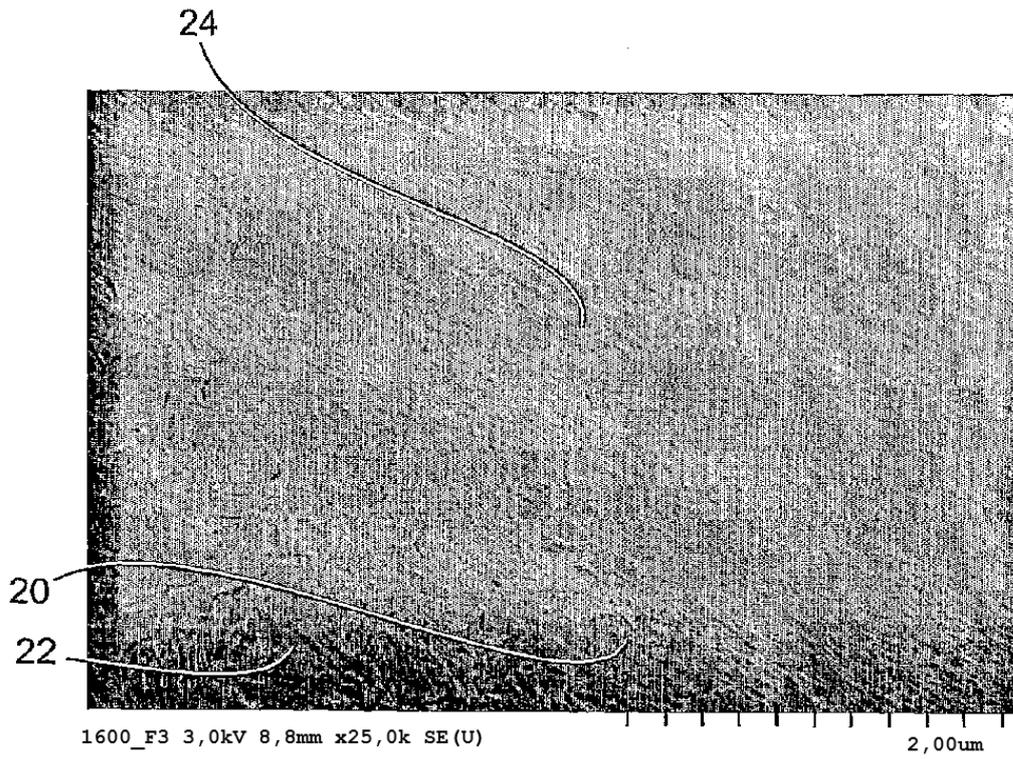


Fig. 14

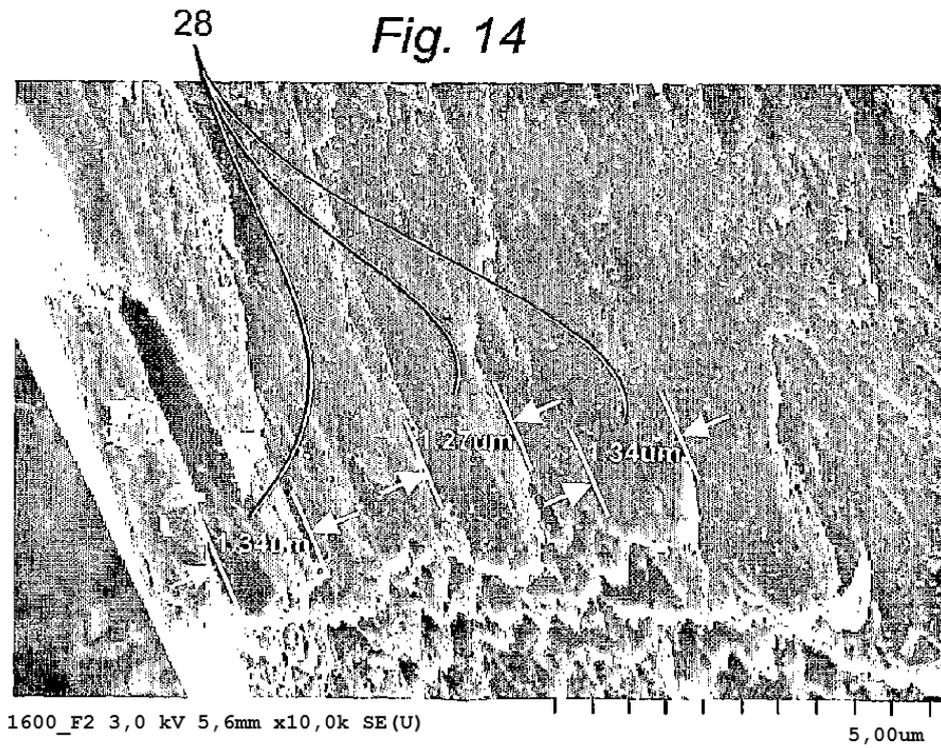


Fig. 15

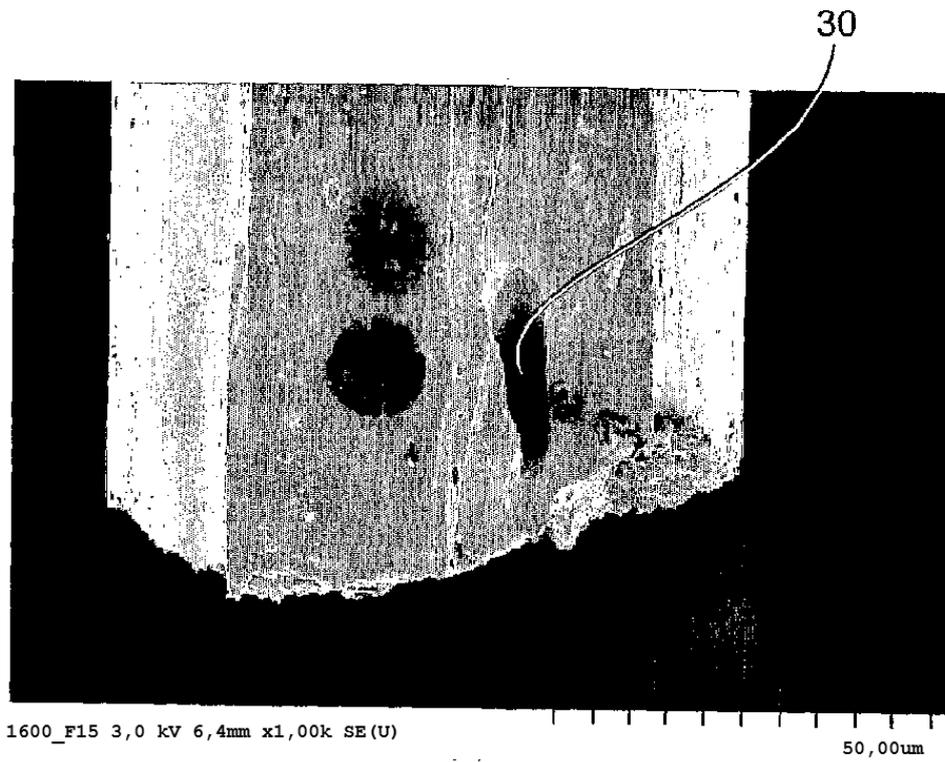


Fig. 16

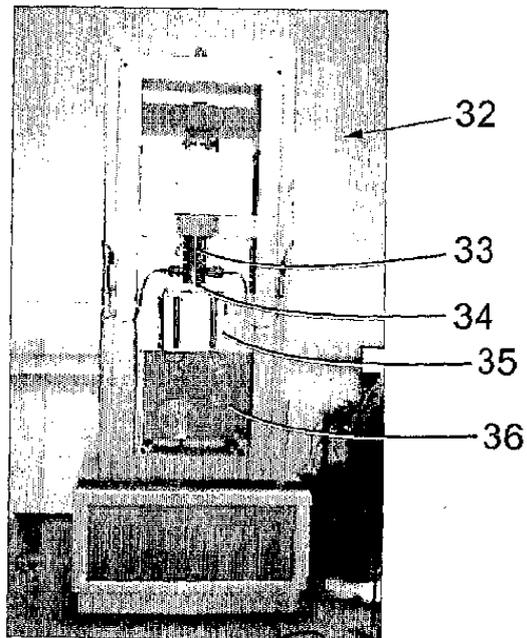
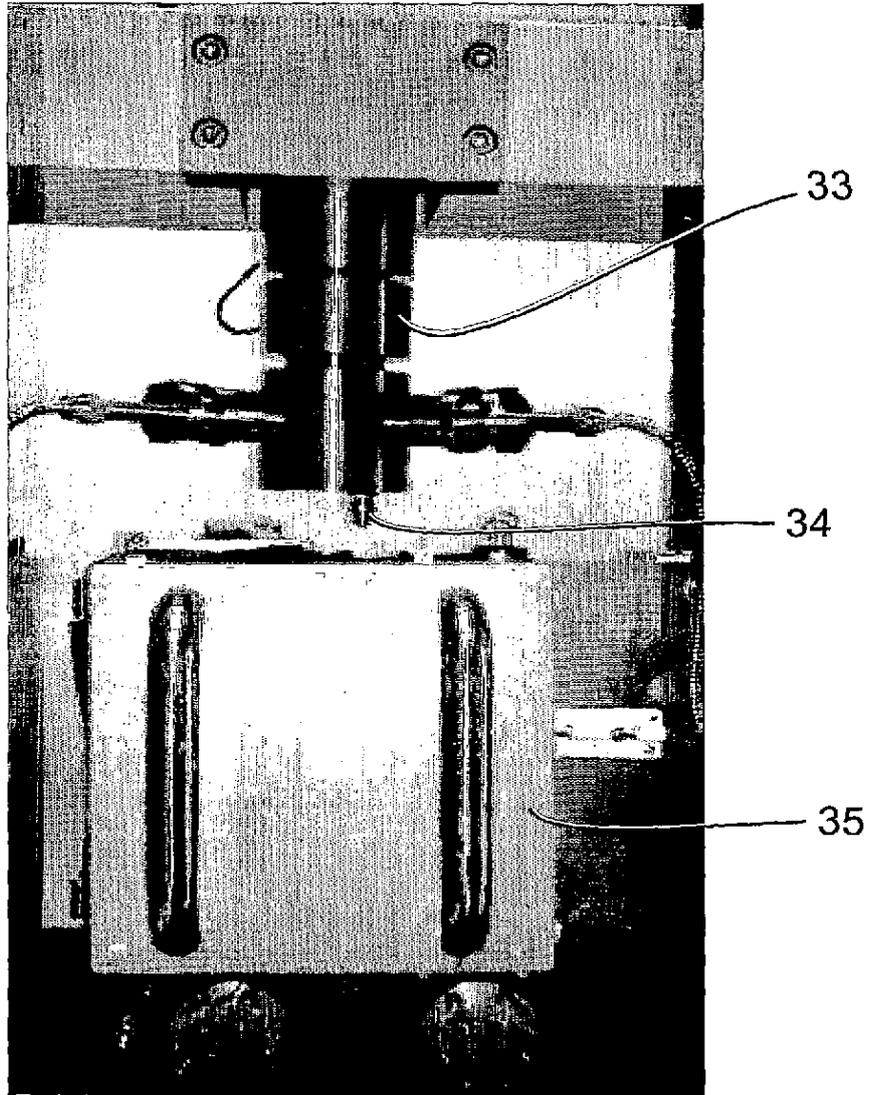
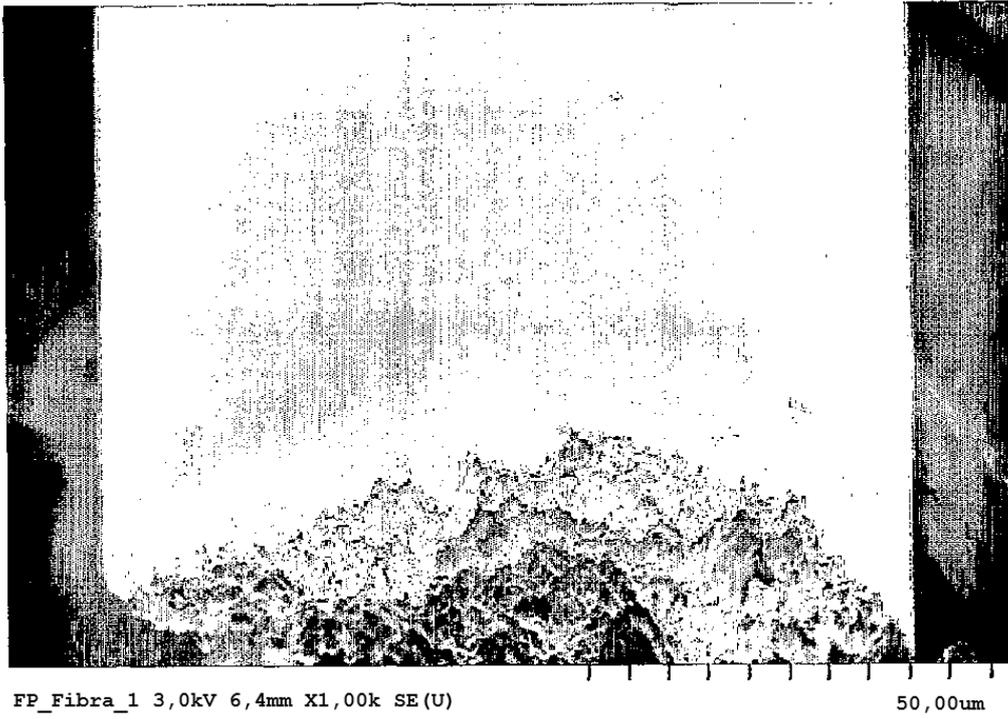


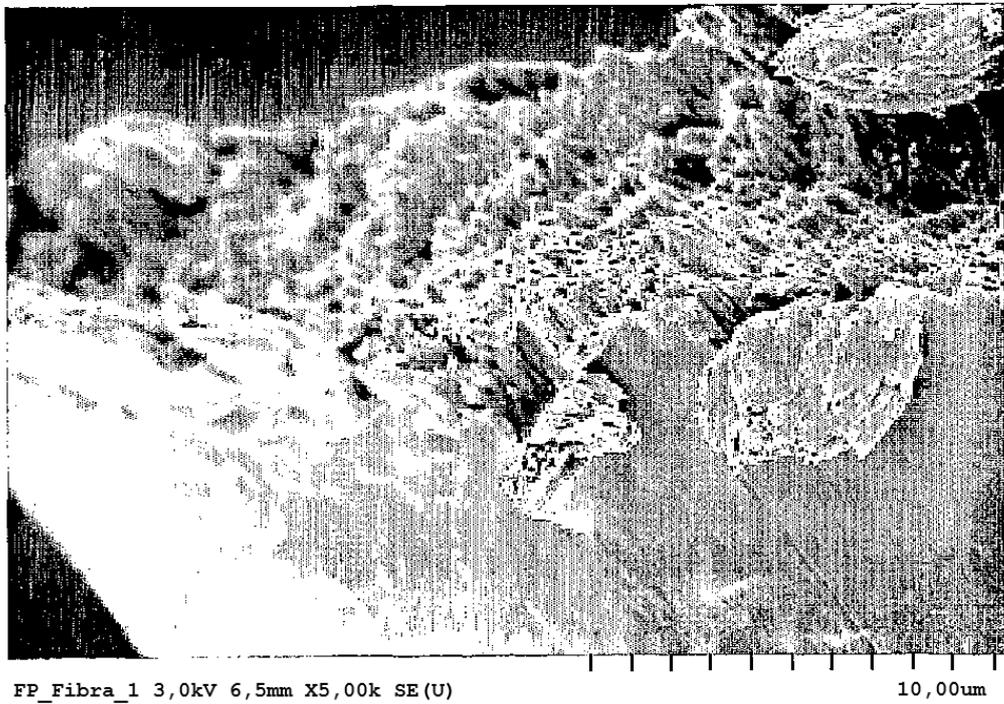
Fig. 17a



*Fig. 17b*



*Fig. 18*



*Fig. 19*

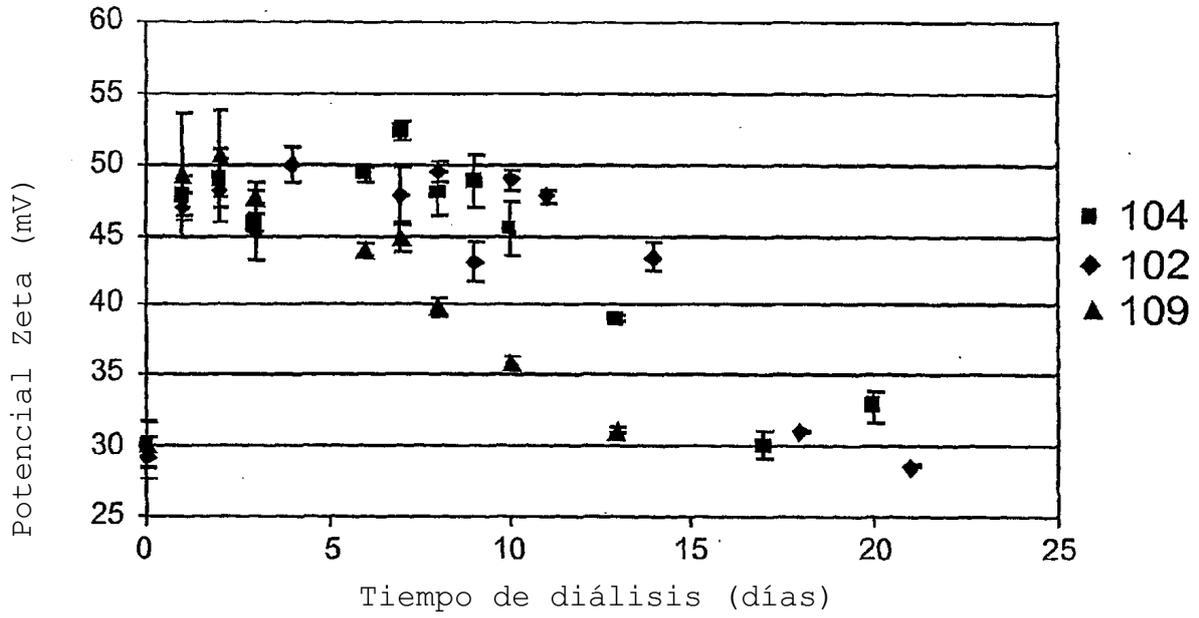


Fig. 20

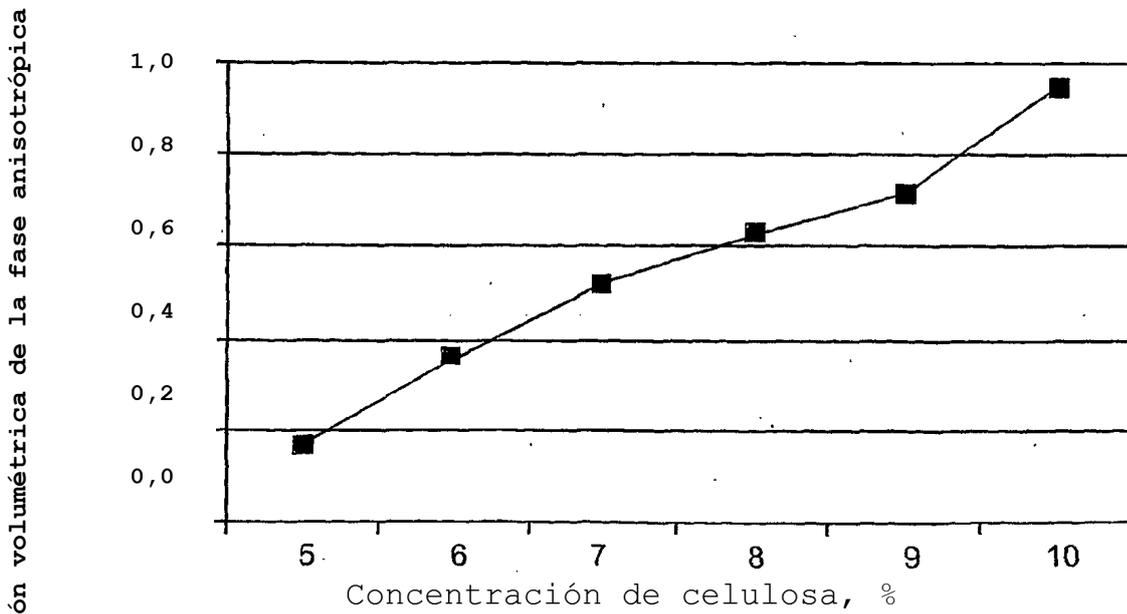
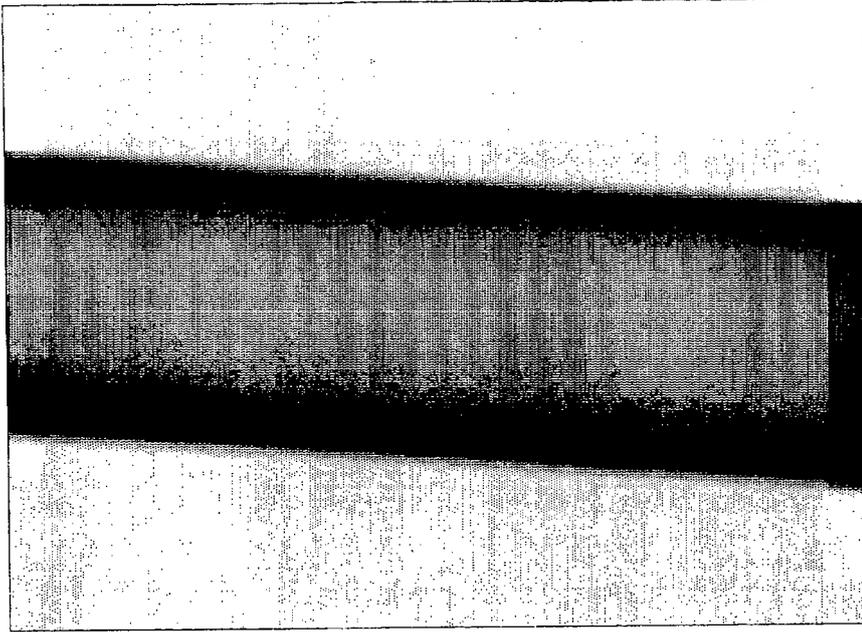


Fig. 21

Extendida



Sin extender

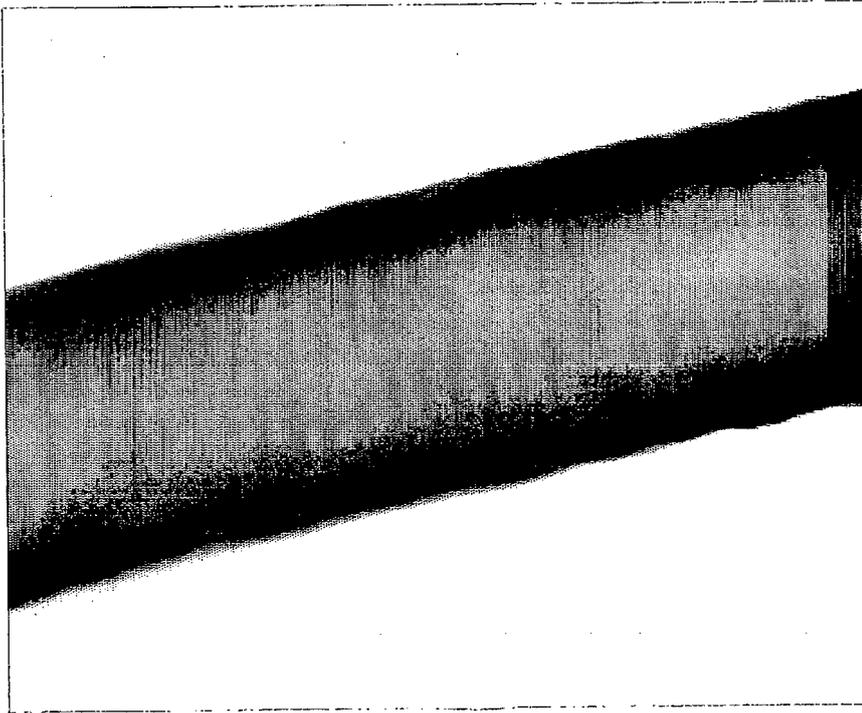


Fig. 22