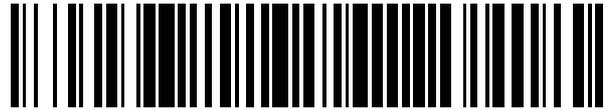


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 267**

51 Int. Cl.:

**D01D 1/06** (2006.01)

**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: **12.04.2011 E 11715203 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2558624**

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

30 Prioridad:

**14.04.2010 GB 201006201**  
**13.04.2010 GB 201006136**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.09.2014**

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 2 490 267 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 las fibras obtenidas de ese modo

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a la fabricación de fibras usando nanofibrillas, en particular nanofibrillas de celulosa extraídas de un material de celulosa tal como pulpa de madera.

10 **Antecedentes de la invención**

La celulosa es un polímero de cadena lineal de anhidroglucosa con enlaces  $\beta$  1-4. Una gran diversidad de materiales naturales comprende una alta concentración de celulosa. Fibras de celulosa en forma natural comprenden materiales tales como algodón y cáñamo. Fibras de celulosa sintéticas comprenden productos tales como rayón (o viscosa) y fibras de alta resistencia tales como "lyocell" (comercializado con el nombre TENCEL™).

La celulosa natural existe en forma amorfa o cristalina. Durante la fabricación de las fibras de celulosa sintética la celulosa se transforma en primer lugar en celulosa amorfa. Dado que la resistencia de las fibras de celulosa depende de la presencia y de la orientación de los cristales de celulosa, se puede cristalizar a continuación el material de celulosa durante el proceso de coagulación para formar un material que esté provisto con una proporción dada de celulosa cristalizada. Tales fibras aún contienen una alta cantidad de celulosa amorfa. Por lo tanto, sería muy deseable diseñar un proceso para obtener fibras a base de celulosa que tengan un alto contenido de celulosa cristalizada.

Las ventajas de usar celulosa para la fabricación de fibras incluye su bajo coste, amplia disponibilidad, biodegradabilidad, biocompatibilidad, baja toxicidad, estabilidad dimensional, alta resistencia a la tracción, peso ligero, durabilidad, alta higroscopicidad y facilidad de derivatización superficial.

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 nanofibras o nanofibrillas. Estas nanofibrillas cristalinas tienen una alta resistencia con respecto a la proporción en peso que es aproximadamente el doble que la del Kevlar pero, en la actualidad, el máximo potencial de resistencia es inaccesible a menos que estas fibrillas se puedan fusionar en unidades cristalinas mayores. Estas nanofibrillas, cuando se aíslan de la planta o de las células de madera pueden tener una alta relación de aspecto y pueden formar suspensiones liotrópicas en las condiciones adecuadas.

Song, W., Windle, A. (2005) "Isotropic-nematic phase transition of dispersions of multiwall carbon nanotube" publicado en *Macromolecules*, 38, 6181-6188 describe el hilado de fibras continuas a partir de una suspensión de cristal líquido de nanotubos de carbono que forma fácilmente una fase nemática (orden de orientación de largo alcance a lo largo de un único eje). La estructura nemática permite una buena unión entre las partículas dentro de la fibra. Sin embargo, las nanofibrillas de celulosa natural, una vez extraídas de su material natural, forman generalmente una fase nemática quiral (una estructura nemática que gira periódicamente) cuando la concentración de nanofibrillas es superior a aproximadamente un 5-8 % y, por lo tanto, podría evitar que las nanofibrillas se orienten completamente a lo largo del eje principal de una fibra hilada. Los giros en la estructura de la nanofibrilla podrían conducir a defectos inherentes a la estructura de la fibra.

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. demostraron que la celulosa bacteriana puede formar una fase nemática en una suspensión estática después de aproximadamente 7 días. Sin embargo, este enfoque no sería práctico para la fabricación de fibras a escala industrial y se refiere específicamente a celulosa bacteriana que es difícil y costosa de obtener.

Kimura *et al.* (2005) "Magnetic alignment of the chiral nematic phase of a cellulose microfibril suspension" *Langmuir* 21, 2034-2037 informa del desenrollado del giro quiral en una suspensión de nanofibrillas de celulosa usando un campo magnético rotatorio (5 T durante 15 horas) para formar una alineación de tipo nemático. Sin embargo, en la práctica este proceso no se podría usar para formar una fibra utilizable a nivel industrial.

El trabajo de Qizhou *et al.* (2006) "Transient rheological behaviour of lyotropic (acetyl)(ethyl) cellulose/m-cresol solutions", *Cellulose* 13:213-223, indicó que cuando las fuerzas de cizalladura son suficientemente altas, las nanofibrillas de celulosa en suspensión se orientan a lo largo de la dirección de cizalladura. La estructura nemática quiral cambia a una fase de tipo nemático alineada con el flujo. Sin embargo, se indicó que dentro de la suspensión permanecen dispersos dominios nemáticos quirales. No se hizo ninguna mención referente a las aplicaciones prácticas de fenómenos tales como la formación de fibras continuas.

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, exploró el uso de reología extensional para alinear una suspensión de partículas de tipo varilla (en este caso, fibras de vidrio). Se mostró que un aumento de la concentración, pero especialmente un aumento de la relación de aspecto de las partículas de tipo varilla da como resultado un aumento de la viscosidad elongacional. No se hizo ninguna mención del potencial para desenrollar las estructuras nemáticas quirales presentes en las suspensiones de cristal líquido.

El documento de Patente Británica GB1322723, presentado en 1969, describe la fabricación de fibras usando "fibrillas". La patente se centra principalmente en fibrillas inorgánicas tales como sílice y asbesto pero se hace mención de la celulosa microcristalina como una posible, aunque hipotética, alternativa.

La celulosa microcristalina tiene un tamaño de partícula mucho más mayor que las nanofibrillas de celulosa. Habitualmente consiste en celulosa hidrolizada de forma incompleta que toma la forma de agregados de nanofibrillas que no forman fácilmente suspensiones liotrópicas. La celulosa microcristalina también se fabrica habitualmente usando ácido clorhídrico, lo que no resulta en ningún cambio superficial en las nanofibrillas.

El documento de Patente GB 1322723 describe en general que se pueden hilar fibras a partir de una suspensión que contiene fibrillas. Sin embargo, la suspensión que se usa en el documento de Patente GB 1322723 tiene un contenido de sólidos de un 3 % o inferior. Tal contenido de sólidos es demasiado bajo para que tenga lugar cualquier estiramiento. De hecho, el documento de Patente GB 1322723 enseña a añadir una cantidad considerable de espesante a las suspensiones. Se debería observar que el uso de un espesante podría evitar la formación de una suspensión liotrópica e interferir en el enlace de hidrógeno entre las fibrillas que es deseable para alcanzar una alta resistencia en la fibra.

Además, una suspensión de un 1-3 % de nanofibrillas de celulosa, particularmente si contiene un espesante, podría formar una fase isotrópica. El documento de Patente GB 1322723 no trata los problemas asociados con el uso de suspensiones de fibrillas concentradas y, en particular, el uso de suspensiones de fibrillas que son liotrópicas.

### Sumario de la invención

Los inventores proporcionan un método que se puede usar para fabricar fibras de celulosa altamente cristalizadas usando, en particular, celulosa cristalizada de origen natural.

La presente invención se refiere a un método para la fabricación de fibras a base de celulosa, en particular fibras continuas, alineándose las nanofibrillas de celulosa a lo largo del eje principal de la fibra, a partir de una suspensión liotrópica de nanofibrillas de celulosa, consiguiéndose dicha alineación de nanofibrillas mediante la prolongación de la fibra extruida desde una boquilla, hilera o aguja, en el que dicha fibra se seca por prolongación y las nanofibrillas alineadas se agregan para formar una estructura continua y en el que la suspensión de nanofibrillas, que tiene un contenido de sólidos de al menos un 7 % en peso, se homogeneiza usando al menos un proceso de mezcla distributiva mecánica, tal como usando un molino de cilindros, antes de su extrusión.

Además, o alternativamente, la suspensión que no contiene fibrillas se puede calentar antes de su extrusión.

La mezcla se induce generalmente por acción mecánica o por cizalladura forzada o flujo elongacional del medio. En general, se distinguen dos tipos de mezcla, en concreto mezcla dispersiva y mezcla distributiva. La mezcla dispersiva se define como la fragmentación de aglomerados o terrones hasta un tamaño de grano final deseado de las partículas sólidas, o del tamaño de dominio (dominios gotas/cl). Por otra parte, la mezcla distributiva se define como la provisión de uniformidad espacial de los componentes presentes en el medio.

La cuestión en este punto es impartir a la suspensión una mezcla tanto distributiva como dispersiva. Esto conduce a una suspensión final que no tiene dominios de cristal líquido a gran escala. Habitualmente, esto significa que los dominios de cristal líquido no se pueden observar visualmente en la suspensión. Ambas partes de la mezcla son importantes, de modo que la mezcla distributiva también tiene su contribución. La mezcla distributiva es beneficiosa dado que las suspensiones liotrópicas se proporcionan a menudo mediante una etapa de centrifugación precedente que conduce a una distribución no homogénea de las partículas en el medio (partículas pesadas/grandes en la parte inferior, partículas ligeras/pequeñas en la parte superior), de modo que la mezcla distributiva se usa para aumentar la homogeneidad de la distribución espacial de las partículas en el medio.

La acción de mezcla distributiva que se ha mencionado anteriormente es para proporcionar un aumento de homogeneidad de los tamaños de las partículas suspendidas en el medio, particularmente con el fin de evitar grandes aglomerados de cl en forma de dominios de cristal líquido a gran escala.

Hablando en términos generales, el objetivo del proceso de mezcla mecánica dispersiva y distributiva es conseguir un alto grado de homogeneización.

El proceso de mezcla mecánica propuesto también tiene el efecto de reducir la desviación estándar en el potencial zeta. De hecho, se puede mostrar que se puede ejecutar un proceso particularmente estable con una desviación estándar del potencial zeta que es inferior a 2 mV (para un potencial Zeta promedio en el intervalo de -35 a -27 mV),

preferentemente inferior a 1 mV.

Expresado de forma diferente, el proceso de mezcla conduce a una baja variación en el contenido de sólidos. Habitualmente, la variación en el contenido de sólidos se encuentra en el intervalo de un 1 a un 0,01 %, preferentemente en el intervalo de un 0,25 a un 0,05 % (según se determina con submuestras de 2 g cada una).

La mezcla se induce habitualmente por alta cizalladura o flujo elongacional del medio. Tiene lugar a presión, habitualmente en el intervalo de 0,1 a 2 n/mm<sup>2</sup>, más preferentemente en el intervalo de 0,5 a 1 n/mm<sup>2</sup>. El proceso de mezcla mecánica dispersiva mencionado anteriormente se lleva a cabo preferentemente usando una suspensión con un contenido de sólidos superior a un 10 % en peso, preferentemente en el intervalo de 20-40 % en peso.

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

### **Extracción de las nanofibrillas**

Es altamente preferente que las nanofibrillas de celulosa que se usan en la invención se extraigan de un material rico en celulosa.

Todos los materiales naturales a base de celulosa que contienen nanofibrillas, tales como pulpa de madera o algodón, se pueden considerar como materiales de partida para la presente invención. La pulpa de madera es preferente dado que es rentable, pero se pueden usar otros materiales ricos en celulosa tales como quitina, cáñamo o celulosa bacteriana. Se pueden ensayar satisfactoriamente diversas fuentes de nanofibrillas de celulosa, incluyendo pulpas industriales procedentes de madera tanto dura como blanda. Además, se puede considerar la celulosa microcristalina (MCC) como posible fuente de nanofibrillas siempre que se descomponga posteriormente en nanofibrillas de celulosa individuales a través de un proceso mecánico o de hidrólisis ácida adecuado.

Por lo tanto, se pueden aislar diversos tipos de nanofibrillas y usar en el proceso de la invención. Son particularmente preferentes las nanofibrillas con una relación de aspecto (relación entre la dimensión de mayor longitud y la dimensión de menor longitud de la nanofibrillas) superior a 7 y que varían preferentemente de 10 a 50.

Una nanofibrilla para su uso en un método de acuerdo con la presente invención se caracteriza habitualmente por que tiene una longitud en el intervalo de 70 a 1000 nm. Preferentemente, las nanofibrillas son de celulosa de tipo I.

La forma más habitual de extracción de nanofibrillas puede implicar la hidrólisis de la fuente de celulosa que preferentemente se muele hasta conseguir un polvo fino o suspensión.

La forma más habitual del proceso de extracción implica la hidrólisis con un ácido tal como ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico es particularmente adecuado dado que, durante el proceso de hidrólisis, se depositan grupos sulfato cargados sobre la superficie de las nanofibrillas. La carga superficial de la superficie de las nanofibrillas crea fuerzas repulsivas entre las fibras, que evita que estas formen enlaces de hidrógeno entre sí (agregación) en suspensión. En consecuencia, estas pueden deslizarse libremente entre sí. Es esta fuerza repulsiva combinada con la relación de aspecto de las nanofibrillas la que conduce a la formación altamente deseable de una fase nemática quiral de cristal líquido a una concentración bastante alta. El grado de esta fase nemática quiral de cristal líquido se determina mediante las características de la fibrilla incluyendo la relación de aspecto, polidispersidad y nivel de cambio superficial.

Se podrían usar métodos alternativos de extracción de nanofibrillas (como el uso de ácido clorhídrico), pero se tendría que aplicar una carga superficial a las nanofibrillas para favorecer su hilado en una fibra continua. Si la carga superficial es insuficiente para mantener separadas las nanofibrillas durante la etapa inicial del proceso de hilado, (antes del secado), las nanofibrillas se pueden agregar entre sí y finalmente evitar el flujo de la suspensión durante el hilado. Se puede añadir la carga superficial mediante funcionalización de la celulosa con grupos adecuados tales como ésteres de sulfato, con el objetivo de alcanzar un potencial Zeta dentro de los intervalos preferentes que se definen adicionalmente más adelante.

Con el fin de retirar tanta celulosa amorfa y/o residuos fibrilares como sea posible, pueden tener lugar opcionalmente etapas de lavado posteriores. Estas etapas de lavado se pueden llevar a cabo con un disolvente orgánico adecuado, pero se llevan a cabo ventajosamente con agua, preferentemente con agua desionizada, y están seguidas por una etapa de separación, que se lleva a cabo habitualmente por centrifugación, para retirar residuos fibrilares y agua dado que se requiere la retirada de agua para concentrar las nanofibrillas. Tres etapas sucesivas de lavado y posterior centrifugación han proporcionado resultados adecuados.

Además, o alternativamente, las nanofibrillas se pueden separar usando el comportamiento de fase de la suspensión. A una concentración crítica, habitualmente de aproximadamente un 5 a un 8 % de celulosa, se obtiene

una región bifásica, siendo una isotrópica y siendo la otra anisotrópica. Estas fases se separan de acuerdo con la relación de aspecto. Las fibras con mayor relación de aspecto forman la fase anisotrópica y se pueden separar de la celulosa amorfa y/o residuos fibrilares. La proporción relativa de estas dos fases depende de la concentración, el nivel de la carga superficial y el contenido iónico de la suspensión. Este método reduce y/o elimina la necesidad de llevar a cabo etapas de centrifugación y/o lavado. Por lo tanto, este método de fraccionamiento es más sencillo y más rentable y, por lo tanto, es preferente.

#### Potencial zeta

De acuerdo con una realización particular de la invención, se ha descubierto que es ventajoso ajustar el potencial Zeta de la suspensión usando, por ejemplo, diálisis. El potencial Zeta puede variar de -60 mV a -20 mV, pero se ajusta ventajosamente en el intervalo de -40 mV a -20 mV, preferentemente de -35 mV a -27 mV e incluso más preferentemente de -34 mV a -30 mV. Estos intervalos, y en particular este último intervalo, son particularmente adecuados para nanofibrillas que tienen una relación de aspecto que varía de 10 a 50.

Para llevar a cabo lo anterior, la suspensión de celulosa hidrolizada mezclada con agua desionizada se puede dializar frente al agua desionizada usando, por ejemplo, tubería de diálisis Visking con un punto de corte de peso molecular que varía preferentemente de 12.000 a 14.000 daltons. La diálisis se usa para aumentar y estabilizar el potencial Zeta de la suspensión de aproximadamente -60 a -50 mV hasta preferentemente entre -34 mV y -30 mV (véase la figura 20).

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 mayor que -30 mV resulta a menudo en una suspensión inestable a alta concentración, teniendo lugar la agregación de nanofibrillas que puede conducir a una interrupción en el flujo de la suspensión durante el hilado. Un potencial Zeta inferior a -35 mV conduce a menudo a una mala cohesión en la fibra durante el hilado, incluso con altas concentraciones de sólidos de más de un 40 %.

Se puede usar tecnología escalable industrialmente tal como filtración de flujo tangencial de fibra hueca enrollada en espiral para reducir considerablemente los tiempos de diálisis. También se puede usar tal tecnología para retirar al menos parcialmente residuos fibrilares y polisacáridos amorfos si se aumenta el tamaño de poro de las membranas de diálisis de 12.000-14.000 daltons hasta un máximo de 300.000 daltons.

Como enfoque alternativo para aumentar el potencial zeta, las suspensiones se pueden retirar de diálisis en un punto temporal anterior (por ejemplo, 3 días) y tratarse posteriormente con calor (para retirar algunos grupos sulfato) o con un contraion (tal como cloruro de calcio) añadido a la suspensión, habitualmente en el intervalo de 0,0065 a 0,0075 de concentración molar, para reducir el potencial zeta hasta el nivel requerido.

Con respecto al tratamiento térmico, las suspensiones se pueden someter a temperaturas que varían de 70-100 °C, tal como 90 °C, durante un período de tiempo adecuado. Tal período puede variar, por ejemplo, de 3 a 10, preferentemente de 4 a 8, días para el material tratado a 90 °C.

#### Disolvente

La suspensión de nanofibrillas puede comprender un disolvente orgánico. Sin embargo, es preferente que dicha suspensión se base en agua. De ese modo, el disolvente o fase líquida de la suspensión puede ser al menos un 90 % en peso de agua, preferentemente al menos un 95 % en peso, e incluso preferentemente un 98 % en peso de agua.

#### Concentración

Para obtener la suspensión de celulosa más adecuada para la etapa de hilado, a continuación se puede centrifugar nuevamente la suspensión de celulosa homogeneizada para producir la suspensión concentrada de alta viscosidad particularmente adecuada para el hilado.

Un procedimiento eficaz implica 8000 RCF (fuerza centrífuga relativa) durante 14 horas, seguido de 11000 RCF durante un período adicional de 14 horas. También se podrían considerar enfoques alternativos tales como secado parcial por pulverización u otros métodos de evaporación controlada para concentrar el gel.

La suspensión de celulosa que se va a usar en el hilado de la fibra es una suspensión liotrópica (es decir, una fase nemática quiral de cristal líquido). Una vez que se ha desenrollado el giro quiral de tal suspensión de celulosa, se permite la formación de una microestructura altamente alineada, que es deseable para obtener fibras de alta resistencia.

De forma deseable, se usa una suspensión nemática quiral anisotrópica al 100 %. Tales suspensiones se pueden

obtener por suspensión de las nanofibrillas. Para nanofibrillas de celulosa a base de algodón, una concentración de celulosa de un 10 % es una concentración mínima adecuada. Esta puede ser inferior para nanofibrillas con una relación de aspecto mayor tales como las de celulosa bacteriana. Sin embargo, en la práctica el contenido de sólidos preferente para el hilado es superior a un 20 %. En ese caso, se cree que la mayoría, sino la totalidad, de las fuentes de nanofibrillas deberían ser suspensiones nemáticas quirales anisotrópicas al 100 %.

Las condiciones tales como bajos niveles de carga superficial (por ejemplo superiores a -30 mV) o la sobredosificación de un contraion tal como  $\text{CaCl}_2$  se deberían evitar ya que pueden conducir a la agregación indeseable de las nanofibrillas.

En el proceso de la invención, la viscosidad de la suspensión requerida para el hilado (es decir, su concentración de sólidos y la relación de aspecto de nanofibrilla) puede variar dependiendo de varios factores. Por ejemplo, puede depender de la distancia entre el punto de extrusión y el punto en el que la estructura quiral de la fibra se desenrolla y a continuación se seca. Una distancia mayor significa que la resistencia en húmedo, y por lo tanto la viscosidad, de la suspensión tiene que aumentar. El nivel de sólidos concentrados puede variar de un 10 a un 60 % en peso. Sin embargo, es preferente usar suspensiones que tienen una alta viscosidad y un porcentaje de contenido de sólidos seleccionado entre un 20-50 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente un 25-40 % en peso, y lo más preferentemente un 25-35 % en peso. La viscosidad de la suspensión puede ser mayor que 5000 poise (500 Pa.s). A estas concentraciones preferentes el uso de espesantes no es deseable. En cualquier caso, la concentración mínima de sólidos debería ser superior al nivel en el que se origina la región bifásica (donde las fases isotrópica y anisotrópica están presentes simultáneamente, en diferentes fases). Esta debería ser normalmente superior a un 4 % en peso, pero más habitualmente superior a un 6-10 % en peso dependiendo de la relación de aspecto de las nanofibrillas y de la fuerza iónica de la solución. La figura 21 da un ejemplo de la fracción en volumen de la fase anisotrópica en relación con la concentración de celulosa del algodón a base de nanofibrillas de celulosa.

### Homogeneización

En el caso de centrifugación, este proceso produce una gradación de los contenidos de sólidos, teniendo el primer material a concentrar las nanofibrillas de mayor tamaño. Al final del proceso de concentración, el gel final es habitualmente heterogéneo aunque las fibras que usan los geles preparados de este modo se pueden hilar. Sin embargo, la naturaleza heterogénea del gel puede ocasionar problemas en el proceso de hilado que pueden conducir a la obstrucción de la boquilla de hilado y la posterior ruptura de la fibra. Esta es la razón por la que después de la centrifugación se usa preferentemente un proceso de mezcla que tiene un efecto de mezcla distributiva.

Por lo tanto, la suspensión de celulosa se homogeneiza de forma ventajosa antes del hilado usando un proceso de mezcla dispersiva para crear una distribución de tamaño más uniforme. Habitualmente, la longitud de partícula varía en intervalo de 70-1000 nm.

Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la invención, la homogeneización se lleva a cabo usando mezcla mecánica. El término mezcla mecánica incluye el uso de homogeneizadores mecánicos dispersivos, tales como molinos de cilindros y extrusores de husillo doble.

La suspensión usada en el método de la invención se puede homogeneizar usando una mezcladora de palas convencional. Sin embargo, este método es eficaz solamente para una suspensión que tiene una concentración de sólidos bastante baja (es decir, inferior a un 5 % en peso).

Sin embargo, para suspensiones que tienen una concentración de sólidos alta (es decir, habitualmente en el intervalo de un 10-50 % en peso, preferentemente en el intervalo de un 20-40 % en peso) como las que son muy preferentes en el método de la invención, los métodos convencionales usados para bombear y mezclar no son óptimos. Esto se debe a las inesperadas características de "rendimiento de cizalladura" (denominado alternativamente "bandeado de cizalladura") de las suspensiones de concentraciones con más de un 5 % de concentración de sólidos. Este material no se mezclará fácilmente o se bombeará limpiamente (es decir, sin dejar grandes cantidades de material estancado depositado en el proceso).

De ese modo, se ha descubierto que las técnicas mecánicas de homogeneización distributiva y dispersiva, y en particular el uso de un molino de cilindros, asegura que el contenido de sólidos y la distribución de tamaño de nanofibrilla de las suspensiones sea tan uniforme como sea posible, para asegurar la uniformidad de flujo y minimizar la ruptura de fibras durante el hilado. Esto es de particular importancia en un proceso industrial. La homogeneización en este contexto significa que un proceso de mezcla se usa con una contribución de mezcla distributiva considerable.

De acuerdo con una realización muy preferente, se usa molienda con cilindros para llevar a cabo una homogeneización adecuada. La molienda con cilindros se lleva a cabo usando un molino de 2 o, preferentemente, de 3 cilindros. La separación/línea de contacto entre los cilindros se puede variar dependiendo de la viscosidad de la suspensión y la velocidad de alimentación del dispositivo. Habitualmente, se pueden usar separaciones que varían

de 1 a 50 micrómetros. Sin embargo, es preferente una separación final de menos de 10 micrómetros y es más preferente una de 5 micrómetros o inferior.

5 Por ejemplo, se descubrió particularmente adecuado un molino de 3 rodillos comercializado por Exakt Technologies ("Triple Roller Mill Exakt 80E Electronic"). Este molino de 3 rodillos particular es una máquina de producción discontinua convencional, usada habitualmente para mezclar pinturas y pigmentos y es escalable industrialmente. Crea básicamente una alta tensión de cizallamiento y una alta tensión de tracción en el material que trata de fluir entre dos rodillos rotatorios (véase la figura 23). El flujo se crea por arrastre del fluido a través de las líneas de contacto (10). El material que se hace pasar a través de la primera línea de contacto (10) se alimenta a continuación a través de una segunda línea de contacto (20) con un caudal mayor.

15 También se pueden usar otros tipos de homogeneizadores que implican el uso de presión, tales como tecnologías de válvula de homogeneización o un extrusor de doble husillo, siempre que se proporcionen las condiciones para descomponer los aglomerados de cristal líquido a gran escala, que son habitualmente alta turbulencia y cizalladura, combinadas con compresión, aceleración, caída de presión, e impacto. Además, las técnicas de homogeneización mencionadas anteriormente se pueden combinar para conseguir el grado de homogeneización deseado.

### Hilado de la suspensión en una fibra

20 Por lo tanto, una realización particularmente preferente del método de la invención se lleva a cabo con una suspensión de celulosa en una fase nemática quiral y se definen las características de hilado tales como desenrollar la estructura nemática quiral en una fase nemática para permitir la posterior formación a nivel industrial de una fibra continua en la que las nanofibrillas se agregan entre sí en estructuras cristalinas mayores.

25 Para hilar la suspensión de celulosa en fibras, la suspensión de celulosa de nanofibrillas se obliga a pasar en primer lugar a través de una aguja, una boquilla o una hilera. La fibra pasa a través de una separación de aire hasta un rodillo tractor donde se alarga y las nanofibrillas se obligan a alinearse bajo las fuerzas de extensión mientras que la fibra se seca. El nivel de alineación extensional se debe a que la velocidad del rodillo tractor es mayor que la velocidad de la fibra que sale de la boquilla. La relación de estas dos velocidades se denomina relación de estirado (DDR). La alineación de dichas nanofibras se mejora ventajosamente mediante el uso de una boquilla hiperbólica diseñada para adaptarse a las propiedades reológicas de la suspensión. El diseño de tales boquillas está bien documentado en el dominio público. Por ejemplo, la Figura 24 muestra una sección transversal de tal boquilla hiperbólica con un radio de salida de 50 micrómetros y un diámetro del punto de entrada de 0,612 mm. Habitualmente, el radio de salida puede variar de 25 a 75 micrómetros, pero está ventajosamente cerca del intervalo de 40 a 50 micrómetros. La información técnica adicional con respecto al cálculo de diversos parámetros de tales boquillas se muestra en el Anexo 1.

40 Si la fibra se alarga y se estira suficientemente, entonces la unión entre las fibrillas será suficiente para formar una unidad cristalina de gran tamaño. Una unidad cristalina de gran tamaño significa agregados cristalizados que varían de 0,5 micrómetros de diámetro, preferentemente hasta el diámetro de la fibra. El tamaño preferente de las fibras estará en el intervalo de 1 a 10 micrómetros. Aunque se podrían hilar fibras de hasta 500 micrómetros o de mayor tamaño, es improbable que el tamaño de la unidad cristalina pudiera exceder de 5-10 micrómetros. Se cuenta con que las fibras en la región de 1 a 10 micrómetros exhibirían unidades cristalinas de mayor tamaño y menores defectos cristalinos y por lo tanto una mayor resistencia. Las estructuras cristalinas de mayor tamaño se forman a medida que aumenta el estiramiento y el uso de relaciones de estirado (DDR) mayores dará como resultado fibras más fuertes.

50 La DDR se selecciona preferentemente para que sea superior a 1,2, ventajosamente 2. Más ventajosamente, la DDR es superior a 3. Una relación de estirado seleccionada en el intervalo de 2 a 20 es preferente para obtener fibras que tienen unidades cristalinas de gran tamaño (superior a 1 micrómetro). Se pueden requerir relaciones de estirado superiores a esta para conseguir una agregación de mayor tamaño. Se pueden usar relaciones de estirado de más de 5000 si se requieren fibras de diámetro menor a partir de diámetros iniciales de fibra de gran tamaño tal como una reducción desde 240 micrómetros hasta 1 micrómetro. Sin embargo, no se necesitan necesariamente tales relaciones elevadas de estirado para conseguir la agregación que se requiere.

### Etapa de secado

60 Es deseable que la mayoría del agua o del disolvente contenido en las fibras recién formadas que se extruyen a través de la boquilla se elimine durante el hilado. La retirada de la fase líquida -o secado- puede presentar diversas formas tales como secado por calor o microondas. El enfoque preferente usa calor para retirar directamente la fase líquida. Por ejemplo, la fibra se puede hilar sobre un tambor calentado para conseguir el secado o se puede secar usando un flujo de aire caliente, o calor radiante, aplicado a la fibra después de su extrusión y, preferentemente, antes de que alcance el tambor o rodillo tractor.

65 Un enfoque alternativo sería hacer pasar la fibra húmeda a través de un baño de coagulación para retirar la mayor parte del agua después de lo cual se secaría adicionalmente por calentamiento. Tal baño se podría preparar usando

una solución concentrada de cloruro de cinc o cloruro de calcio.

De acuerdo con una realización preferente, el proceso se lleva a cabo sin ningún baño de coagulación y usando agua como medio portador.

5 Durante la etapa de secado la fibra hilada se alarga y la estructura nemática quiral dentro de la suspensión se desenrolla de modo que las nanofibrillas se orientan a lo largo del eje de la fibra en una fase nemática. A medida que la fibra comienza a secarse, las nanofibrillas se juntan más cerca y se forman enlaces de hidrógeno para crear unidades cristalinas de mayor tamaño dentro de la fibra, manteniendo la formación nemática en estado sólido.

10 Se debería observar que de acuerdo con una realización preferente de la invención los únicos aditivos de la suspensión además de agua son contraiones dirigidos para controlar la carga superficial de las fibras tales como grupos sulfato.

15 **Fibra**

La fibra de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos un 90 % en peso, ventajosamente al menos un 95 % y más preferentemente más de un 99 % de celulosa cristalizada. De acuerdo con una variante de la invención, la fibra está constituida por celulosa cristalizada. Se podría usar un método analítico convencional que implique el uso de, por ejemplo, RMN en estado sólido o difracción de rayos X para determinar la proporción relativa de material cristalino y amorfo.

20 De acuerdo con una realización preferente de la invención, únicamente están presentes cantidades traza de celulosa amorfa (menos de aproximadamente un 1 % en peso) en la superficie o en el núcleo de la fibra.

25 De acuerdo con otra realización preferente, la fibra comprenden microcristales que están altamente alineados en la dirección axial de la fibra. "Altamente alineado" significa que más que un 95 %, preferentemente más de un 99 %, de los microcristales se alinean en la dirección axial. Los niveles de alineación se pueden determinar por evaluación de imágenes de microscopía electrónica. Además, es preferente que la fibra esté formada por tal microcristal o microcristales.

30 Además, es preferente que la fibra de acuerdo con la presente invención tenga una alta resistencia a la tracción, al menos superior a 20 cN/tex, pero más preferentemente en el intervalo de 50 a 200 cN/tex. De acuerdo con la invención, la fibra puede tener una densidad de masa lineal, según se calcula de acuerdo con patrones industriales para fibras sintéticas industriales tales como Kevlar y fibra de carbono, que varíe de 0,02 a 20 Tex. Habitualmente, tales fibras pueden tener una densidad de masa lineal de aproximadamente 1000 a 1600 kg/m<sup>3</sup>. La densidad de masa lineal habitual de las fibras producidas de acuerdo con la invención es aproximadamente 1500 kg/m<sup>3</sup>.

35 De acuerdo con una realización adicional, la fibra se obtiene usando el método de la invención que se describe en la presente memoria descriptiva.

40 De acuerdo con una realización particularmente preferente de la invención, el proceso no implica el uso de disolventes orgánicos al menos durante la etapa de hilado. Esta característica es particularmente ventajosa ya que la ausencia de disolvente orgánico no solo es económicamente rentable, sino también beneficiosa para el medio ambiente. Por lo tanto, de acuerdo con una característica de la invención, la totalidad del proceso se puede basar en agua, ya que la suspensión que se usa para el hilado de la fibra puede estar basada básicamente en agua. "Basada básicamente en agua" significa que al menos un 90 % en peso del disolvente usado en la suspensión es agua. El uso de una suspensión a base de agua durante el proceso de hilado es particularmente deseable debido a su baja toxicidad, bajo coste, facilidad de manipulación y beneficios para el medio ambiente.

45 **Breve descripción de las figuras**

50 Con el fin de que la invención se comprenda y se ponga en práctica con mayor facilidad, a continuación 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 del gel de celulosa después de hidrólisis y extracción por centrifugación.

60 **Figura 2:** es una imagen de FEG-SEM del agua de lavado después de hidrólisis y extracción por centrifugación.

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

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

65 **Figura 5:** es una imagen de FEG-SEM de la suspensión de nanofibrillas de celulosa después del segundo lavado.

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

**Figura 7:** es una imagen de FEG-SEM del gel de nanofibrillas de celulosa después del tercer lavado.

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

**Figura 9:** es una imagen de un dispositivo que se usa en el ejemplo 3 para el hilado de la fibra.

10 **Figura 10:** es una imagen en primer plano de la Figura 9 que muestra la ubicación respectiva de la aguja y el tambor calentado.

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

15 **Figura 12:** es una imagen a baja ampliación de una fibra hilada de 40 micrómetros (ampliación de 1000x) de acuerdo con la invención.

**Figura 13:** es una imagen de FEG-SEM de una fibra hilada de 40 micrómetros de acuerdo con la invención.

20 **Figura 14:** es una ampliación de la imagen que se muestra en la Figura 13 (imagen de FEG-SEM a 50.000x).

**Figura 15:** es una imagen con una ampliación de 50.000x que muestra una fibra de acuerdo con la invención que está fracturada.

25 **Figura 16:** es una imagen de la cara inferior de una de las fibras hiladas con la DDR de acuerdo con la invención.

**Figuras 17a y 17b:** es una imagen del reómetro de eje giratorio que se usa en el ejemplo 4.

30 **Figura 18:** es una imagen de una fibra tejida usando el reómetro de eje giratorio de la Figura 17a.

**Figura 19:** es una ampliación de la imagen de la Figura 18 que muestra la orientación de las nanofibrillas en la superficie de la fibra y en el punto de fractura de la fibra.

35 **Figura 20:** es un gráfico que muestra el impacto del tiempo de diálisis en el potencial Zeta de las suspensiones de nanofibrillas de celulosa. El gráfico muestra el valor absoluto aunque el potencial está cargado negativamente.

40 **Figura 21:** es un gráfico que muestra la fracción de volumen de la fase anisotrópica con respecto a la concentración de celulosa de nanofibrillas de celulosa a base de algodón después de permitir que se equilibre durante 12 días.

45 **Figura 22:** comparación de imágenes de microscopio de luz polarizada de fibras estiradas y sin estirar con una ampliación de 200x. Se puede observar un aumento de birrefringencia en la fibra estirada que indica una estructura más alineada. La textura superficial rugosa de las fibras sin estirar se debe a los dominios (quirales) girados, que son parte permanente de la estructura de la fibra una vez se ha secado.

**Figura 23:** es un diagrama esquemático de un molino de 3 rodillos adecuado para homogeneizar la suspensión antes del hilado.

50 **Figura 24:** es la sección transversal esquemática de una boquilla hiperbólica del tipo adecuado para el hilado de las fibras.

### **Ejemplo 1: extracción de nanofibrillas de celulosa y proceso de preparación (referencia)**

55 La fuente de nanofibrillas de celulosa que se usa en el ejemplo fue papel de filtro, y más particularmente papel de filtro de celulosa Whatman N° 4. Por supuesto, las condiciones experimentales pueden variar para diferentes fuentes de nanofibrillas de celulosa.

60 El papel de filtro se corta en trozos pequeños y a continuación se muele en un molino de bolas hasta conseguir un polvo que puede pasar a través de un tamaño de malla 20 (0,841 mm).

El polvo obtenido en el molino de bolas se hidroliza usando ácido sulfúrico como sigue a continuación:

65 El polvo de celulosa con una concentración de un 10 % (p/p) se hidroliza usando ácido sulfúrico al 52,5 % a una temperatura de 46 °C durante 75 minutos con agitación constante (usando un agitador de placa caliente/magnético). Una vez ha finalizado el período de hidrólisis, la reacción se inactiva añadiendo un exceso de agua desionizada igual a 10 veces el volumen de hidrólisis.

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

### **Ejemplo 2: Estudio de lavado y fraccionamiento (referencia)**

Las imágenes de la suspensión concentrada por una parte y del agua de lavado se obtuvieron usando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FEG-SEM) para mostrar el impacto de la centrifugación en el fraccionamiento de las suspensiones de nanofibrillas. Después de la hidrólisis y la extracción, se llevaron a cabo lavados adicionales. Todas las imágenes reproducidas en este estudio se muestran con una ampliación de 25.000x.

#### Hidrólisis y extracción

Se usó un proceso de hidrólisis convencional en papel de filtro (Whatman N° 4) molido en un molino de bolas (concentración de ácido sulfúrico de un 52,5 %, 46 °C y 75 minutos).

Después de la hidrólisis de 30 gramos de papel de filtro molido en un molino de bolas, la suspensión de nanofibrillas diluida se separó en 6 botellas de 500 ml, que se colocaron en la centrífuga. Se efectúa el primer lavado durante una hora a 9000 rpm (17.000 g). Después de ese tiempo, se obtuvieron dos fases diferentes, una solución ácida producto de la hidrólisis (agua de lavado) y un sedimento de gel concentrado de celulosa (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 nanofibrillas de celulosa individuales se puede observar con una estructura de dominio fuerte. Sin embargo, es bastante difícil discriminar fibrillas individuales. Se piensa que esto se debe a la presencia de celulosa amorfa y residuos finos.

La Figura 2 muestra una imagen de FEG-SEM de la solución ácida remanente. No es posible identificar nanofibrillas de celulosa individuales. Se pueden observar algunas estructuras en la imagen, pero esta queda enturbiada por lo que se piensa que es celulosa altamente amorfa y residuos fibrilares que son demasiado pequeños para poderse discriminar con este aumento.

1<sup>er</sup> lavado - El sedimento de gel se dispersó en 250 ml de agua desionizada para una limpieza adicional en este y posteriores lavados. La solución se hizo girar en la centrífuga durante una hora y el sedimento de gel de celulosa y el agua de lavado se evaluaron nuevamente. La Figura 3 muestra la estructura del gel de celulosa después del primer lavado. La estructura de las nanofibrillas de celulosa es más clara que después de la primera extracción. Se piensa que esto se debe a la extracción de gran cantidad de la celulosa amorfa y de los residuos fibrilares finos durante la segunda centrifugación. La Figura 4 muestra una imagen del agua de lavado después del primer lavado. Parece comparable a la de la Figura 2 y se piensa que aún comprende principalmente celulosa amorfa y residuos fibrilares finos. El carácter amorfo del material está respaldado por el hecho de que es altamente inestable bajo el haz de electrones. Fue extremadamente difícil capturar una imagen antes de que se destruyera. Este problema no se observó en el mismo grado con las nanofibrillas cristalinas.

2<sup>o</sup> lavado - Después del segundo lavado, no parece haber mucha diferencia en la estructura de las nanofibrillas en el gel de celulosa (Figura 5) en comparación con el lavado previo (Figura 3). Sin embargo, la imagen del agua de lavado de esta centrifugación (Figura 6) tiene más estructura que la del agua de lavado previa. Se piensa que esto se debe a la eliminación de la mayoría de la celulosa amorfa en el lavado previo. Lo que queda en este momento parece ser parte de los residuos más grandes y de las nanofibrillas de celulosa más pequeñas.

3<sup>er</sup> lavado - Después del 3<sup>er</sup> lavado, las nanofibrillas de celulosa son más fáciles de discriminar y la imagen del gel (Figura 7) parece ser comparable a la del agua de lavado que se muestra en la Figura 8. Parece evidente que, después del segundo lavado, la mayoría de los residuos finos se han retirado de la suspensión y de aquí en adelante se pierden las nanofibrillas de mejor calidad. Basándose en estas observaciones, se tomó la decisión de usar la suspensión de nanofibrillas de celulosa tomada después del tercer lavado para su procesamiento posterior en fibras.

#### Preparación continuada de la suspensión de nanofibrillas de celulosa: Diálisis

Al final de la cuarta centrifugación, la suspensión de celulosa se diluye de nuevo con agua desionizada y a continuación se dializa frente a agua desionizada usando tubería de diálisis Visking con un valor de corte de peso molecular de 12.000 a 14.000 daltons.

La diálisis se usa para aumentar el potencial Zeta de la suspensión de aproximadamente -60 mV a -50 mV hasta preferentemente entre -33 mV y -30 mV. En la ejecución con agua desionizada, el proceso de diálisis puede durar aproximadamente 2-3 semanas a presión ambiente. La Figura 20 muestra los resultados de un ensayo de diálisis de 4 semanas en el que se analizaron diariamente tres lotes de nanofibrillas de celulosa hidrolizadas, incluyendo inmediatamente después de la hidrólisis sin diálisis (D0), para determinar el potencial Zeta - usando un sistema Malvern Zetasizer Nano ZS.

Los datos son el promedio de al menos 3 lecturas mostrándose la desviación estándar en los gráficos como barras de error. Los datos de potencial zeta fueron consistentes entre lotes, indicando que después de 1 día de diálisis se alcanza un equilibrio relativamente estable pero de vida corta a un potencial zeta entre -50 mV y -40 mV, aunque con algunas variaciones como muestran las desviaciones estándar. Después de 5 a 10 días (dependiendo del lote) el valor zeta aumenta con una tendencia lineal aparente hasta que alcanza aproximadamente -30 mV después de aproximadamente 2 a 3 semanas de diálisis.

Se puede usar tecnología industrialmente escalable tal como filtración de flujo tangencial de fibra hueca enrollada en espiral para reducir considerablemente los tiempos de diálisis desde días hasta unas pocas horas. Como enfoque alternativo para acelerar el proceso, las suspensiones se pueden retirar de diálisis en un punto temporal anterior (por ejemplo, 3 días) y tratarse posteriormente con calor (para retirar algunos grupos sulfato) o con un contraion tal como cloruro de calcio para reducir el potencial zeta hasta el nivel requerido.

La diálisis es particularmente ventajosa cuando se ha usado ácido sulfúrico para llevar a cabo la hidrólisis. Un potencial Zeta mayor que -27 mV, normalmente mayor que -30 mV, da como resultado una suspensión inestable a alta concentración, teniendo lugar la agregación de nanofibrillas que puede conducir a una interrupción en el flujo de la suspensión durante el hilado. Un potencial Zeta inferior a -35 mV conduce habitualmente a una mala cohesión en la fibra húmeda (antes del secado) 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 estiramiento antes del secado. Un proceso que es particularmente ventajoso desenrolla el giro quiral dado que si la fibra está completamente seca bajo tensión antes de que el giro quiral se desenrolle, la fibra encogerá longitudinalmente dando como resultado la ruptura de la fibra. Una vez que las nanofibrillas se alinean con el eje de la fibra, el encogimiento tendrá lugar lateralmente reduciendo el diámetro de la fibra y aumentando la coherencia y la resistencia de la fibra. Las nanofibrillas también podrán resbalar entre sí con mayor facilidad, facilitando el proceso de estiramiento.

#### Dispersión y filtrado

Después de la diálisis, la preparación de celulosa se sonica usando un procesador ultrasónico Hielscher UP200S con un S14 Tip durante 20 minutos (en dos ráfagas de 10 minutos para evitar el sobrecalentamiento) para dispersar cualquier agregado. A continuación, la suspensión dispersada se centrifuga de nuevo para producir la suspensión concentrada de alta viscosidad requerida para el hilado.

En el primer ejemplo de hilado, el gel de nanofibrillas de celulosa se concentró hasta un 20 % de sólidos usando la centrifuga. En el segundo ejemplo, la concentración aumentó a un 40 % para aumentar la resistencia en húmedo del gel.

#### **Ejemplo 3: Hilado de una fibra cristalizada en un tambor caliente (referencia)**

El primer ejemplo de hilado implica el uso del aparato (10) que se muestra en la Figura 9 donde el gel de nanofibrillas de celulosa se extruye desde una jeringa (12) con un diámetro de aguja de 240 micrómetros. El proceso de inyección se controló mediante una bomba de jeringa (14) unida a un torno. La fibra extruida desde la jeringa se inyectó sobre un tambor pulido (16) capaz de girar hasta 1600 rpm. El tambor 16 se calentó a aproximadamente 100 °C. El uso de la bomba de jeringa automatizada (14) y el tambor giratorio calentado (16) permitió caudales y relaciones de estiramiento (DDR) controladas y bien definidas.

Como se muestra mejor en la Figura 10, la aguja de la jeringa (12) está casi en contacto con el tambor calentado (16) sobre el cual se inyectan las fibras de celulosa mientras que el tambor está girando, salvando de ese modo una pequeña separación de aire. El tambor calentado (16) proporciona un secado rápido de las fibras que permite que la fibra se alargue bajo tensión conduciendo a una alineación extensional y desenrollando la estructura nemática quiral de las nanofibrillas de celulosa.

Cuando una fibra se hila sin estiramiento, la Figura 11 muestra que la alineación de las fibrillas de la superficie de la fibra es más o menos aleatoria. El hilado de fibras con DDR considerablemente mayores permite una mejor alineación de las fibrillas y unas fibras más delgadas. A continuación, la Tabla 1 perfila los detalles de dos caudales que se usaron para fibras alineadas con éxito. La tabla también da los diámetros de fibra predichos que fueron casi exactamente los que se consiguieron. La manipulación manual de las fibras también proporcionar claras mejoras en la resistencia de la fibra con el aumento de la relación de estiramiento. Como se ha previsto, el diámetro de fibra disminuyó con el aumento de la relación de estiramiento.

Tabla 1

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

En las condiciones del estiramiento más rápido, se observó una buena alineación de fibrillas con la mejor relación de estiramiento. La Figura 12 muestra la parte superior de tal fibra de 40  $\mu$ m con un aumento de 1000x y la Figura 13 muestra una imagen de FEG-SEM de esta fibra obtenida con una DDR de aproximadamente 4,29. El borde inferior izquierdo (20) de la fibra estaba en contacto con el tambor calentado (16). Es posible observar, adyacente a esto, el flujo turbulento de fibrillas (22). La parte superior derecha de la imagen no está completamente enfocada. Sin embargo, es posible observar el flujo lineal (alineación nemática) de las fibrillas. La Figura 14 muestra un aumento de la primera imagen en los límites entre el flujo turbulento (22) y lineal (24).

Para eliminar las irregularidades asociadas con el secado por contacto con el tambor, se usa un equipo de hilado diferente en el ejemplo posterior.

La Figura 15 muestra una fibra de "40  $\mu$ m" facturada. A partir de esta imagen resulta evidente que las nanofibrillas se orientan en una estructura nemática. La imagen demuestra que el alargamiento de la fibra antes del secado puede orientar satisfactoriamente las nanofibrillas. Las fibras no se fracturan en el nivel de nanofibrillas individual, sino en un nivel de agregado. Los agregados exceden a menudo de 1 micrómetro (véase la Figura 15, que muestra agregados (28) de 1,34 y 1,27 micrómetros). Esta agregación se produce dado que las nanofibrillas se condensan en sí en las condiciones de temperatura elevada.

La Figura 16 muestra la parte inferior de una de las fibras hilada con la mayor relación de estiramiento. Se puede observar en la imagen que la fibra no es completamente cilíndrica ya que se hila sobre un tambor plano. El tambor era visiblemente liso aunque, sin embargo, a nivel micrométrico presenta algunas irregularidades que conducen a cavidades (30) en la parte inferior de la fibra a medida que se seca. Estas cavidades (30) tendrán un gran impacto en la resistencia de la fibra y este proceso de cavitación podría conducir a fibras de menor resistencia.

En un segundo proceso de hilado que se describe a continuación en el Ejemplo 4 en el presente documento, se ofrece un enfoque alternativo en el que se deja que la fibra que sale de la boquilla se seque sin el contacto con el tipo de tambor que se ha usado.

#### 30 Ejemplo 4 (referencia)

El segundo ejemplo de hilado implica el uso de un reómetro de eje giratorio (32) que se muestra en las Figuras 17a y 17b. Este reómetro (32) comprende un barril (33), que contiene la suspensión de celulosa y se comunica con una boquilla (34). La fibra extruida se hace pasar a través de una cámara de secado (35) y se seca en la misma usando un flujo de aire caliente antes que capturarse en la rueda de tracción (36).

Las diferencias principales entre este proceso de hilado y el del ejemplo previo son las siguientes:

- El proceso de extrusión de la fibra se controla de forma más precisa.
- La fibra, una vez extruida, se seca con aire caliente el lugar de en un tambor calentado, permitiendo la producción de una fibra cilíndrica perfecta. La Figura 18 muestra una imagen de la superficie lisa de una fibra de 100 micrómetros que se ha hilado desde una aguja de 250 micrómetros (aumento de 1000x) usando el reómetro de la Figura 17a.
- Debido a que la fibra se seca con aire, se requiere una separación de aire considerablemente mayor para permitir que la fibra se seque antes de la recogida posterior en la rueda de tracción que proporciona el estiramiento (alargamiento) de la fibra. Antes de que tenga lugar el hilado a alta velocidad, se tiene que estirar una fibra líder "húmeda" desde la boquilla y unirse a la bobina de tracción. A continuación, la velocidad de la bobina de tracción y de la alimentación desde la boquilla se aumentan gradualmente hasta un punto en el que se puede conseguir la relación de estiramiento que se necesita para alargar la fibra y obtener la alineación extensional de las fibras. Este estiramiento conduce a un adelgazamiento de la fibra desde el diámetro inicial de la boquilla o de la aguja (en este caso, 240 micrómetros) al espesor de fibra que se requiera. De forma ideal, cuanto más delgada sea la fibra presentará menos defectos potenciales, lo que conducirá a una mayor resistencia. Una fibra que tiene un diámetro de 5 micrómetros tiene una relación muy elevada de área superficial con respecto al volumen, lo que permite una transferencia de calor y un secado rápidos y, por lo tanto, podría estar provista de una elevada resistencia.
- Esta mayor separación de aire significa que la resistencia en húmedo de la suspensión de nanofibrillas debe ser mucho mayor que en ejemplo previo. Para obtener la mayor resistencia en húmedo, el contenido de sólidos en

suspensión tuvo que aumentarse desde un 20 % hasta un 40 %, dando como resultado una viscosidad mucho mayor.

5 En el ejemplo dado, una vez se ha concentrado la suspensión de nanofibrillas hasta aproximadamente un 40 % de sólidos (por centrifugación de la suspensión de celulosa durante 24 horas a 11.000 rpm), se decantó en una jeringa que a continuación se centrifugó a 5000 rpm durante 10-20 minutos para retirar las bolsas de aire. A continuación se inyectó el gel en el orificio del reómetro en forma de una introducción única para evitar que se formaran cavidades de aire adicionales. Las bolsas de aire que pueden conducir a la ruptura de la fibra durante el hilado y se deberían evitar. La DDR usada en este ejemplo fue bastante baja a aproximadamente 1,5 y podría resultar una alineación incluso mejor a partir de valores mayores de DDR.

15 La Figura 19 es un primer plano de la Figura 18 y muestra que las nanofibrillas en la fractura se alinean a lo largo del eje de la fibra. Un examen más cercano revela que las nanofibrillas de la superficie de la fibra también se orientan a largo del eje de la fibra.

20 Con fines ilustrativos, la Figura 22 muestra imágenes de microscopía de luz polarizada de fibras estiradas y sin estirar con un aumento de 200x. La fibra sin estirar tiene una superficie rugosa en comparación con la fibra estirada. La superficie rugosa de la fibra sin estirar está causada por los dominios girados periódicamente que se producen como resultado del giro quiral. Las nanofibrillas se agregan entre sí en estructuras giradas a escala micrométrica durante el secado. Durante el proceso de estiramiento, el giro quiral se desenrolla conduciendo a una superficie lisa.

### Ejemplo 5

25 Método alternativo para reducir el potencial zeta y mostrar el efecto de la homogeneización en molino de cilindros.

30 El potencial zeta de las suspensiones usadas para el hilado debería ser ventajosamente de -35 a -27 mV. Por encima de -27 mV la suspensión liotrópica puede ser inestable. Después de un tratamiento de diálisis convencional de tres días, el potencial zeta de las suspensiones es habitualmente inferior a -40 mV (véase la Figura 20). Esto no es óptimo para el hilado de fibras de suspensiones concentradas, dando como resultado fibras con menor resistencia en húmedo debido a las altas fuerzas repulsivas entre las nanofibrillas.

35 Este ejemplo muestra que el tratamiento térmico de la suspensión a 90 °C antes de la concentración final en la centrífuga es una alternativa al uso de tiempos prolongados de diálisis y al uso del cloruro de calcio (por ejemplo, Ejemplo 2).

40 Se prepararon cinco lotes de suspensiones de nanofibrillas de celulosa a partir de cinco lotes producidos industrialmente de 250 gramos de eucalipto a base de pulpa de celulosa 92 alfa que se usa habitualmente como fuente de celulosa en la fabricación de viscosa. La preparación inicial que incluye molienda en molino de bolas, hidrólisis y lavado posterior, fue la misma que se ha descrito en el Ejemplo 1. Después del lavado, los cinco lotes de suspensiones, con un contenido de sólidos de un 2 %, se colocaron en tubería de diálisis Visking de 15 mm de diámetro con un valor de corte de peso molecular de 12.000 a 14.000 daltons. A continuación se dializaron las suspensiones durante tres días frente a un flujo continuo de agua desionizada.

45 Al final del período de diálisis, se mide en cada lote de nanofibrillas el potencial Zeta usando un sistema Malvern Zetasizer Nano ZS. Cada lote se coloca en un horno a 90 °C entre cuatro y ocho días. Los lotes diferentes tenían diferentes valores de potencial zeta de partida entre -50 mV y -40 mV y se tuvieron que exponer a diferentes períodos de tratamiento térmico para aumentar el potencial Zeta hasta el intervalo objetivo de -34 a -30 mV. Cada día, se midió el potencial zeta de cada lote (5 medidas duplicadas por lote) hasta que alcanzaron el valor objetivo de -34 a -30 mV. A continuación, se concentraron las suspensiones en la centrífuga (14 horas a 8000 RCF y posteriormente 14 horas a 11.000 RCF) para alcanzar un objetivo de un 30 % de contenido de sólidos.

50 La Tabla 1 muestra los niveles de potencial zeta promedio junto con las desviaciones estándar. En todos los casos, el potencial zeta promedio estaba dentro del mismo intervalo en el que se pueden hilar las fibras.

55 Tabla 1 - Valores del potencial Zeta para celulosa tratada térmicamente con y sin tratamiento de molienda en molino de cilindros

	Potencial Zeta promedio ( mV)	Desviación estándar del potencial Zeta	Hilado
Lote 1	-31,85	0,78 (tratamiento en molino de cilindros)	Hilado uniforme de más de 100 m de fibra sin ruptura
	Potencial Zeta promedio ( mV)	Desviación estándar del potencial Zeta	Hilado

Lote 2	-33,45	2,76	Suspensiones demasiado variables con frecuentes obstrucciones de la boquilla y posterior ruptura de la fibra durante el hilado
Lote 3	-31,9	2,97	
Lote 4	-34,62	3,6	
Lote 5	-33,47	2,68	

Para homogeneizar la suspensión del Lote 1 antes del hilado, se usó un "Triple Roller Mill Exakt 80E Electronic". Este Lote de suspensión se molió usando un ajuste de 15 micrómetros para la primera línea de contacto y un ajuste de 5 micrómetros para la segunda línea de contacto. Las suspensiones resultantes se hicieron pasar nuevamente a través del molino de cilindros 5 veces hasta que se consiguió una buena homogeneización.

Cada uno de los cinco lotes de gel concentrado (1 mezclado y 4 sin mezclar) se ensayaron a continuación para determinar si era posible hilar la fibra a partir de los mismos. En todos los casos se observó una buena coherencia de fibra durante el hilado. Sin embargo, en todos los casos excepto en uno (lote N° 1 tratado con el molino de cilindros), el hilado de las fibras no fue consistente debido a la obstrucción de la boquilla y la ruptura de la fibra. Se piensa que la obstrucción de la boquilla se debe a la naturaleza heterogénea del gel. Esta hipótesis queda respaldada por el lote N° 1 que estaba mezclado con el molino de cilindros. Este procedimiento de mezcla descompone visiblemente dominios de cristal líquido a gran escala (de 1 mm a 1 cm) dentro de la suspensión y mejora considerablemente la consistencia del potencial Zeta de la suspensión concentrada y permite el hilado de más de 100 metros de fibra sin obstrucción de la boquilla ni ruptura de la fibra. La Tabla 1 muestra una reducción considerable de la desviación estándar del potencial zeta en el gel mezclado final que indica una buena mezcla a microescala. Se descubrió que era imposible conseguir esto con un proceso de mezcla convencional tal como una mezcladora de palas o mezcla manual con una espátula.

### Ejemplo 6

#### Efecto de la molienda en molino de cilindros

Se molió en un molino de cilindros un lote de 250 gramos de pulpa industrial de celulosa 92 alfa a base de eucalipto, se hidrolizó y se lavó de acuerdo con el método que se describe en el Ejemplo 1. Después de lavar las suspensiones, la suspensión con un 2 % de contenido de sólidos se colocó en tubería de diálisis Visking de 15 mm de diámetro con un valor de corte de peso molecular de 12.000 a 14.000 daltons. A continuación, se dializaron las suspensiones durante tres días frente a un flujo continuo de agua desionizada.

Después de tres días, la suspensión alcanzó un potencial zeta de -45 mV. A continuación se añadió  $\text{CaCl}_2$  0,0075 molar a la suspensión hasta que alcanzó un potencial zeta de -32 mV. Después de la adición de  $\text{CaCl}_2$ , la suspensión se concentró a continuación en una centrífuga durante 14 horas a 8000 RCF seguido de un período adicional de 14 horas a 11.000 RCF.

Después de la concentración, la suspensión produjo 200 ml de nanofibrillas de celulosa con un promedio de un 22 % de contenido de sólidos. El contenido de sólidos se determinó a partir de cinco submuestras (2 gramos cada una) de material del lote y se evaluó el contenido de sólidos.

A continuación, se mezcló la suspensión concentrada usando el mismo molino de 3 cilindros que se ha descrito en el Ejemplo 5 usando un ajuste de 15 micrómetros para la primera línea de contacto y un ajuste de 5 micrómetros para la segunda línea de contacto. La suspensión concentrada se procesó a través del molino un total de 10 veces. El aumento de las concentraciones de sólidos se debe a la evaporación.

Se midió el contenido de sólidos y la variación del contenido de sólidos (un indicador de uniformidad) a cero, 2, 4, 6, 8 y 10 ciclos tomando cinco muestras de 2 gramos para la determinación del contenido de sólidos.

La Tabla 2 muestra cómo el contenido de sólidos aumentó desde un promedio de un 22,7 % sin ninguna mezcla hasta aproximadamente un 25 % después de 2 ciclos y a continuación permaneció relativamente estable después de los 4, 6, 8 y 10 ciclos posteriores. Lo más interesante es que la desviación estándar del contenido de sólidos de la suspensión con un valor de un 1,38 % sin ninguna mezcla se redujo a un 0,03 % después de 10 ciclos indicando una mejora considerable en la uniformidad del material. Esta mejora en la uniformidad se reflejó en una reducción considerable de la obstrucción de la boquilla y de la ruptura de la fibra permitiendo el hilado de más de 100 m de fibra sin ruptura.

Tabla 2: Contenido de sólidos promedio y desviación estándar después que un número diferente de ciclos en el molino de cilindros

Nº de ciclos en el molino de cilindros	Contenido de sólidos promedio	Desviación estándar
0	22,7	1,38
2	25,2	0,12
4	25,0	0,10
6	25,0	0,10
8	24,7	0,10
10	24,6	0,03

5 Los resultados indican que un molino de cilindros (o un proceso similar capaz de ofrecer una buena mezcla distributiva) es eficaz para la preparación de suspensiones y conduce a condiciones de hilado uniformes.

10 Otras modificaciones serán evidentes para los expertos en la materia y se considera que entran dentro del amplio alcance y ámbito de la invención. En particular, se puede aumentar la DDR para mejorar incluso más la alineación de nanofibrillas y reducir el diámetro de fibra. Esto ayudará a minimizar los defectos en la fibra y aumentar la agregación de nanofibrillas alineadas en agregados de mayor tamaño. Además, se pueden diseñar boquillas hiperbólicas teniendo en cuenta la reología de la suspensión de celulosa que se va a hilar. El diseño de tales boquillas está bien documentado en el dominio público como mecanismo para alinear otras soluciones de cristal líquido tales como las que se usan en Lyocell.

15 **Anexo 1 - Boquilla hiperbólica**

20 Para un fluido de ley de potencias que fluye a través de una boquilla hiperbólica con deslizamiento en la interfase, se obtiene básicamente un caudal extensional constante. Se puede describir un perfil hiperbólico tal como el que se muestra en la Figura 24 mediante el ángulo de salida y el radio de salida. Se calcula en la tasa de extensión con información adicional del índice de ley de potencias y el caudal de volumen.

Se usan los siguientes valores:

25 Ángulos de salida de la boquilla (radianes):

$$\theta = 0,25 \cdot \frac{2 \cdot \pi}{360}$$

Radio de salida de la boquilla:

30  $r_{\text{salida}} = 50 \text{ micrómetros}$

Caudal de la boquilla:

$$Q = 1,5 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}}$$

35 Índice de ley de potencias (en flujo de cizalladura):

$$n = 0,5$$

40 Se puede calcular la tasa de extensión en la boquilla:

$$\underline{\underline{K}} = \left( \frac{\tan(\theta)}{2} \right) \cdot \left( \frac{3 \cdot n + 1}{n + 1} \right) \cdot \left( \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot r_{\text{salida}}^3} \right) \cdot (-1) = -15,432 \frac{1}{s}$$

La función para describir el perfil es:

$$r(z) = \left[ \left( \frac{K \cdot \pi}{2 \cdot Q} \right) \cdot \left[ \frac{2 \cdot (n + 1)}{3 \cdot n + 1} \right] \cdot z + r_{\text{salida}}^{-2} \right]^{\frac{-1}{2}} \quad (0 \leq z \leq L)$$

5

La "relación longitud con respecto al diámetro" (L/D) es donde se mide L desde la salida de la boquilla hasta el ángulo de punto de entrada de 45 grados:

$$L / D_{45} = \frac{\left( 1 - \tan(\theta)^{\frac{2}{3}} \right)}{4 \cdot \tan(\theta)} = 55,766$$

10

La longitud de la boquilla es:

$$L_{45} = 2 \cdot r_{\text{salida}} \cdot L / D_{45} = 5,577 \cdot \text{mm}$$

15

El diámetro del punto de entrada es:

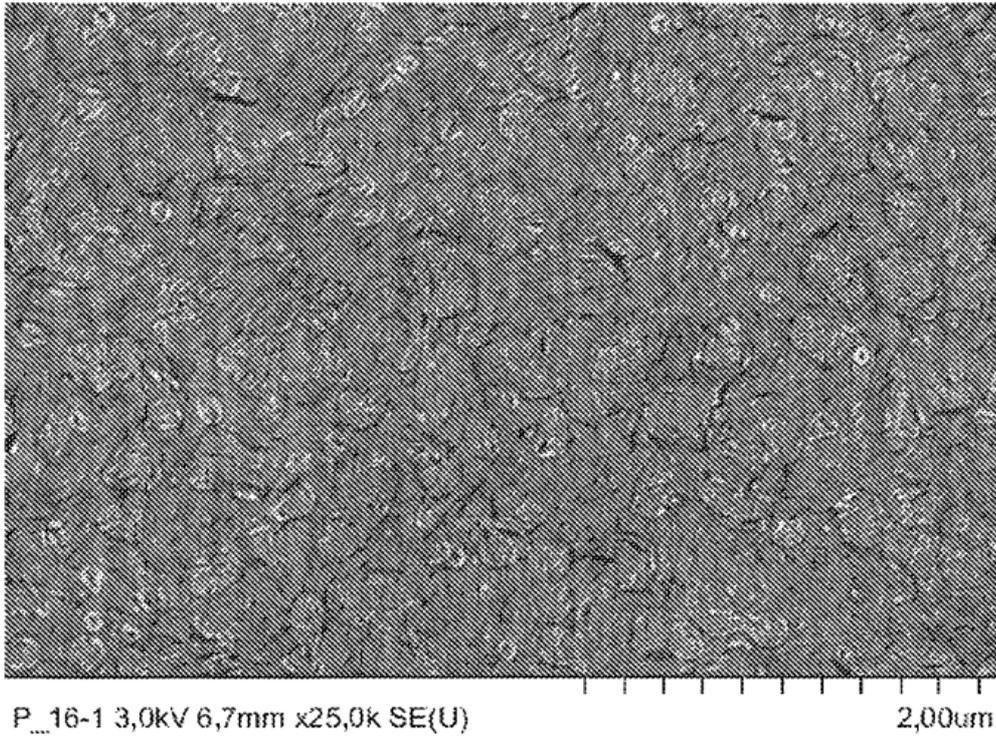
$$r(L_{45}) \cdot 2 = 0,612 \cdot \text{mm}$$

20 La tensión extensional total en el material que pasa a través de la boquilla es:

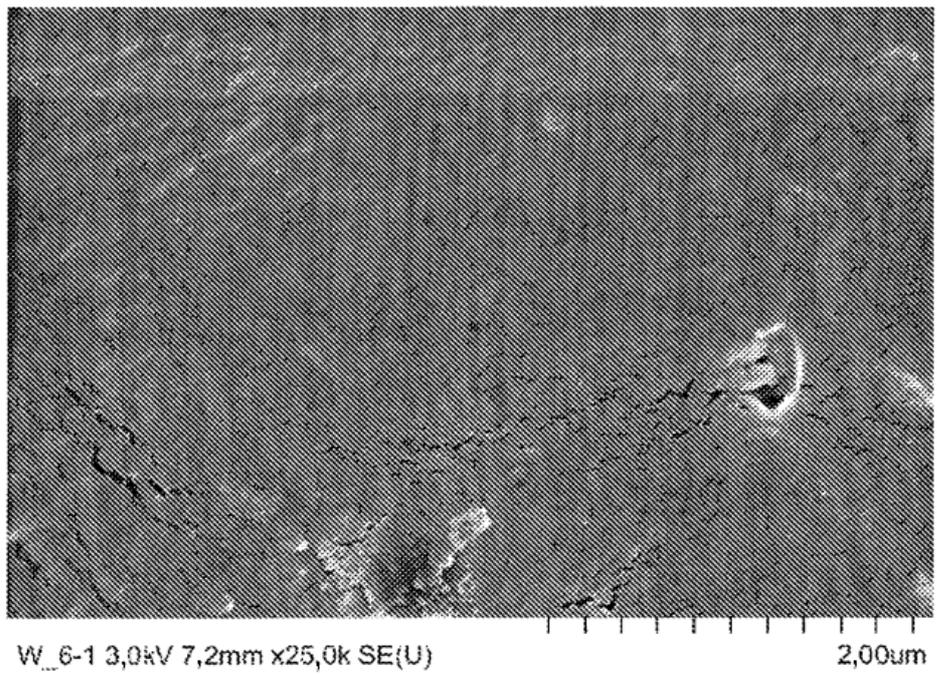
$$\epsilon_t := \left[ \left( \frac{3 \cdot n + 1}{n + 1} \right) \cdot \ln \left( \frac{r_{\text{salida}}^2}{r(L_{45})^2} \right) \right] = -6,038$$

**REIVINDICACIONES**

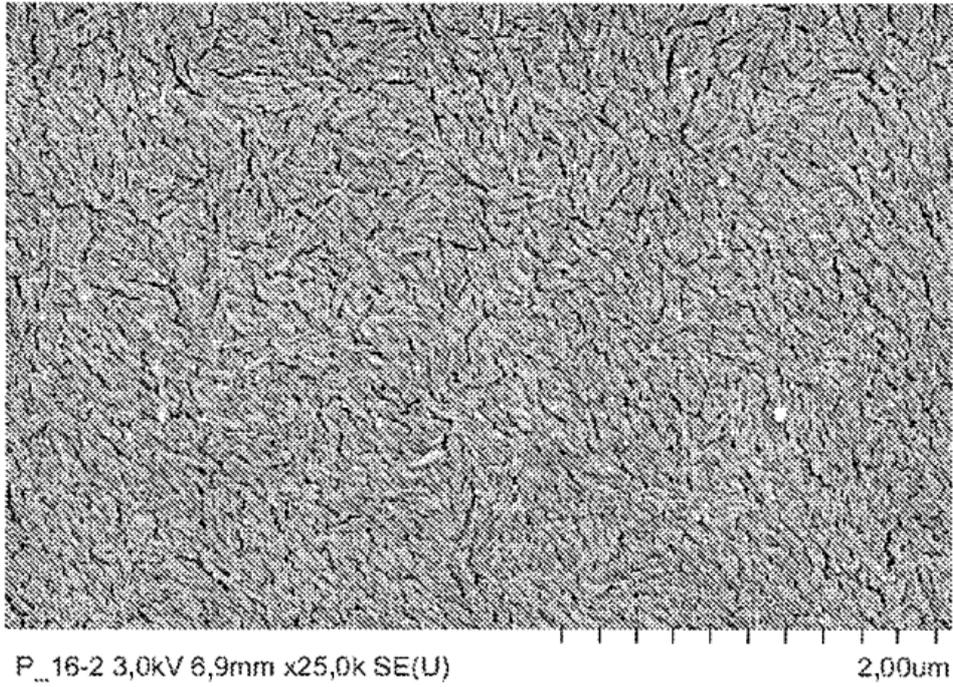
- 5 1. Método para el hilado de una fibra continua compuesta por nanofibrillas de celulosa que tienen una longitud en el intervalo de 70 a 1000 nm, y que están alineadas a lo largo del eje principal de la fibra a partir de una suspensión liotrópica de nanofibrillas de celulosa, consiguiéndose dicha alineación de nanofibrillas mediante la extensión de la fibra extruida desde una boquilla, hilera o aguja, en el que dicha fibra se seca bajo extensión y las nanofibrillas alineadas se agregan para formar una fibra continua y en el que la suspensión de nanofibrillas, que tiene una concentración de sólidos de al menos un 7 % en peso, se homogeneiza usando al menos un proceso de mezcla mecánica distributiva y dispersiva antes de su extrusión.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichas nanofibrillas de celulosa se extraen de un material rico en celulosa tal como pulpa de madera o algodón y la suspensión de nanofibrillas se basa en agua.
- 15 3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que dicho método comprende una etapa de extracción que comprende la hidrólisis de una fuente de celulosa con un ácido tal como ácido sulfúrico y dicha etapa de extracción comprende al menos una etapa de lavado para retirar el excedente de ácido.
- 20 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha suspensión se homogeneiza antes de la concentración y el posterior hilado para dispersar agregados.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha suspensión se trata para ajustar el potencial zeta de dichas nanofibrillas, preferentemente hasta un potencial zeta promedio que varía de -60 mV a -20 mV, más preferentemente de -35 mV a -27 mV.
- 25 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha suspensión es una suspensión concentrada de alta viscosidad.
- 30 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho proceso de mezcla mecánica distributiva y dispersiva es molienda en un molino de cilindros.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha suspensión comprende un nivel de sólidos concentrados que varía de un 10 a un 60 % en peso.
- 35 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la relación de estiramiento de dicho método de hilado es superior a 1,2, preferentemente en el intervalo de 2 a 20.
- 40 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicho método comprende el hilado de dicha suspensión en una fibra y en el que dicha fibra extruida está básicamente seca durante el hilado.
- 45 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la alineación de dichas nanofibrillas mejora con el uso de una boquilla hiperbólica diseñada para adaptarse a las propiedades reológicas de la suspensión.
12. Fibra a base de celulosa obtenida de acuerdo con el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Fibra a base de celulosa de acuerdo con la reivindicación 12, que contiene al menos un 90 % en peso de celulosa cristalizada, preferentemente al menos un 95 % de celulosa cristalizada.
- 50 14. La fibra de la reivindicación 13, en donde dicha fibra comprende una microestructura altamente alineada o continua que proporciona dicha fibra con una resistencia a la tracción mínima de 20 cN/tex.
15. La fibra de las reivindicaciones 13 o 14 en la que dicha fibra tiene una densidad de masa lineal que varía de 0,02 a 20 Tex.



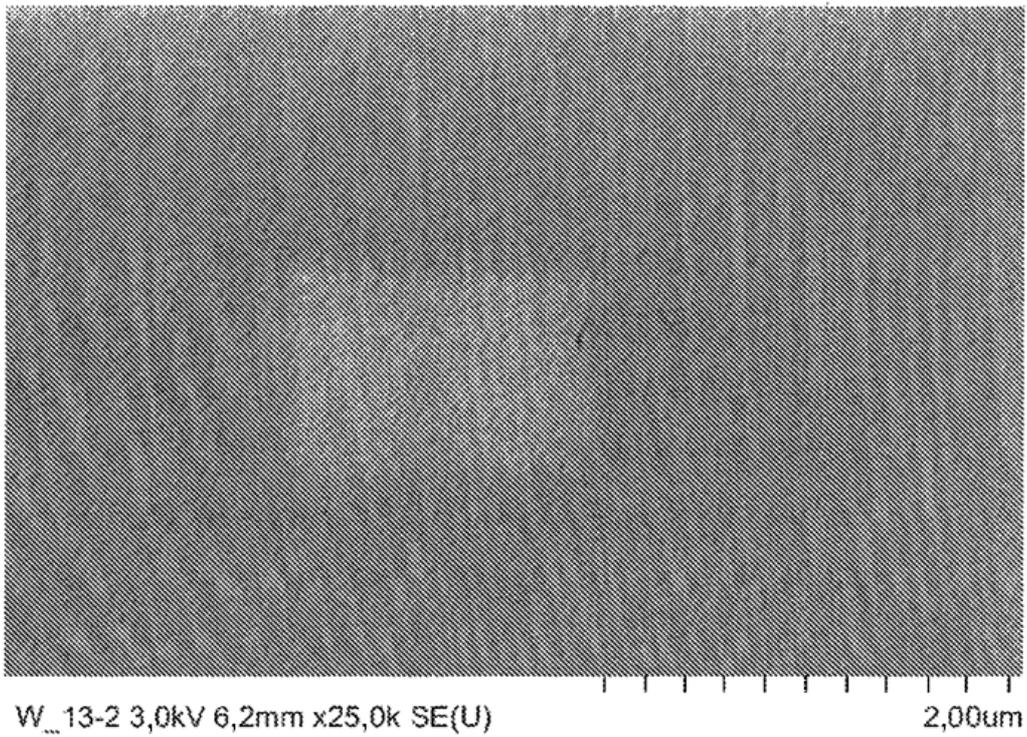
*Fig. 1*



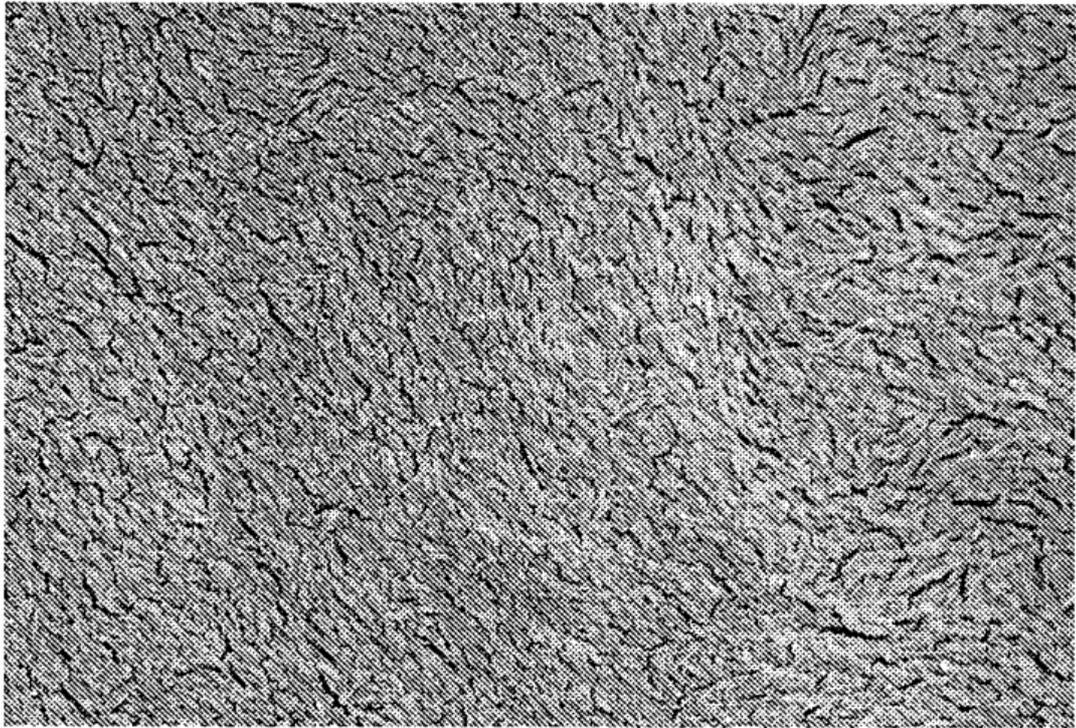
*Fig. 2*



*Fig. 3*



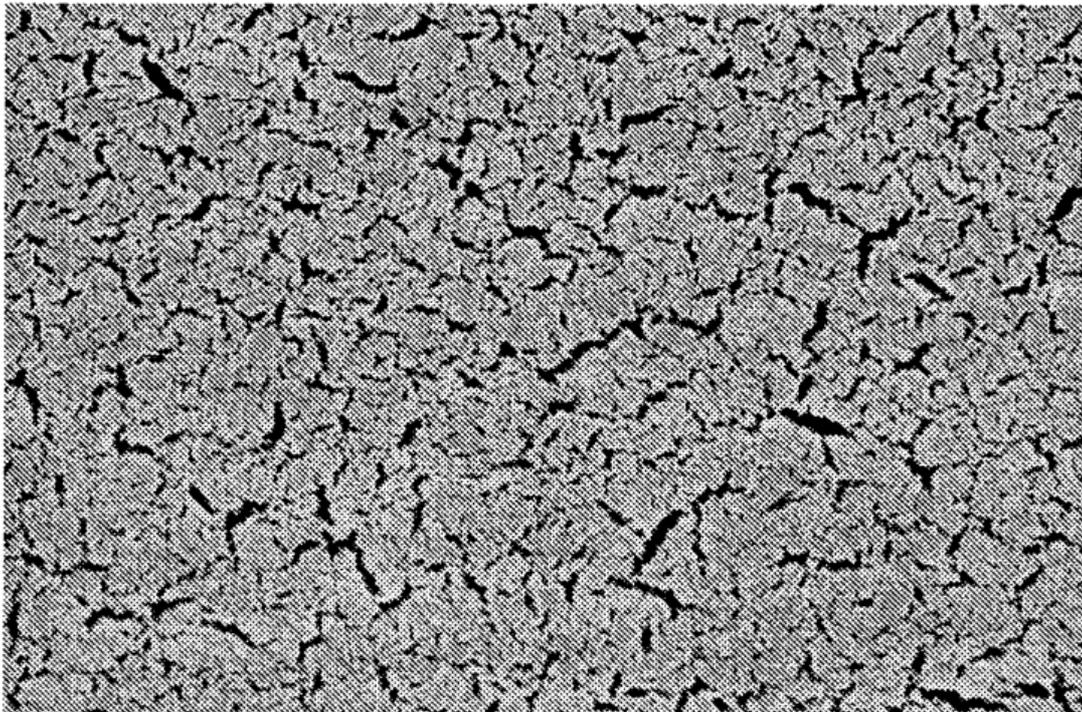
*Fig. 4*



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*

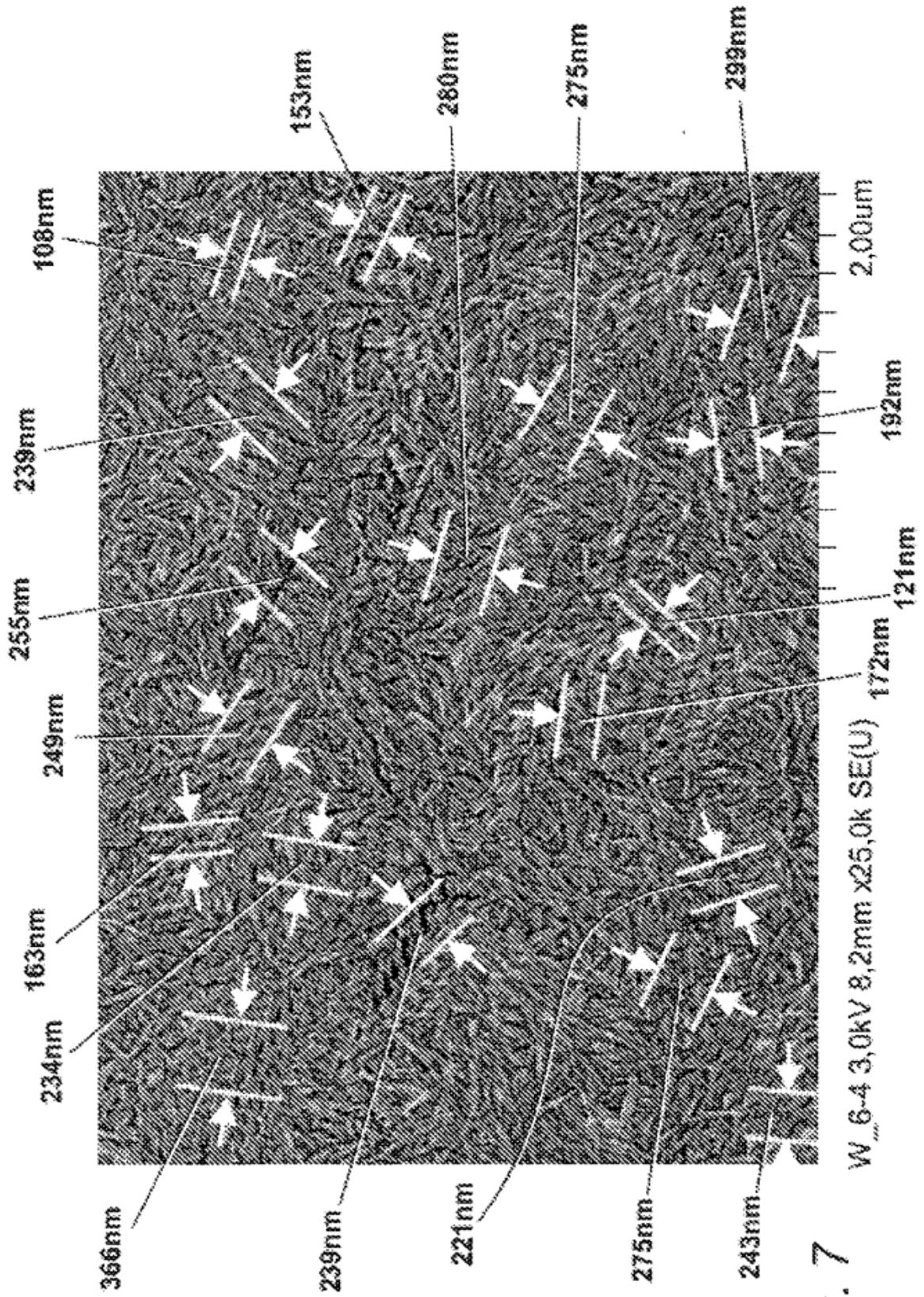
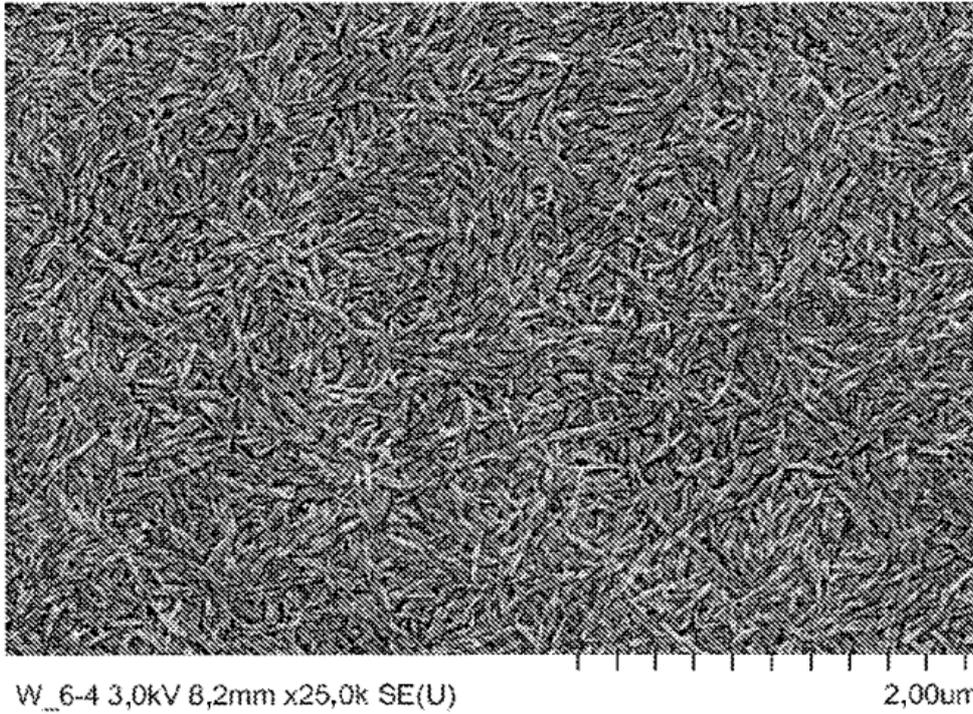
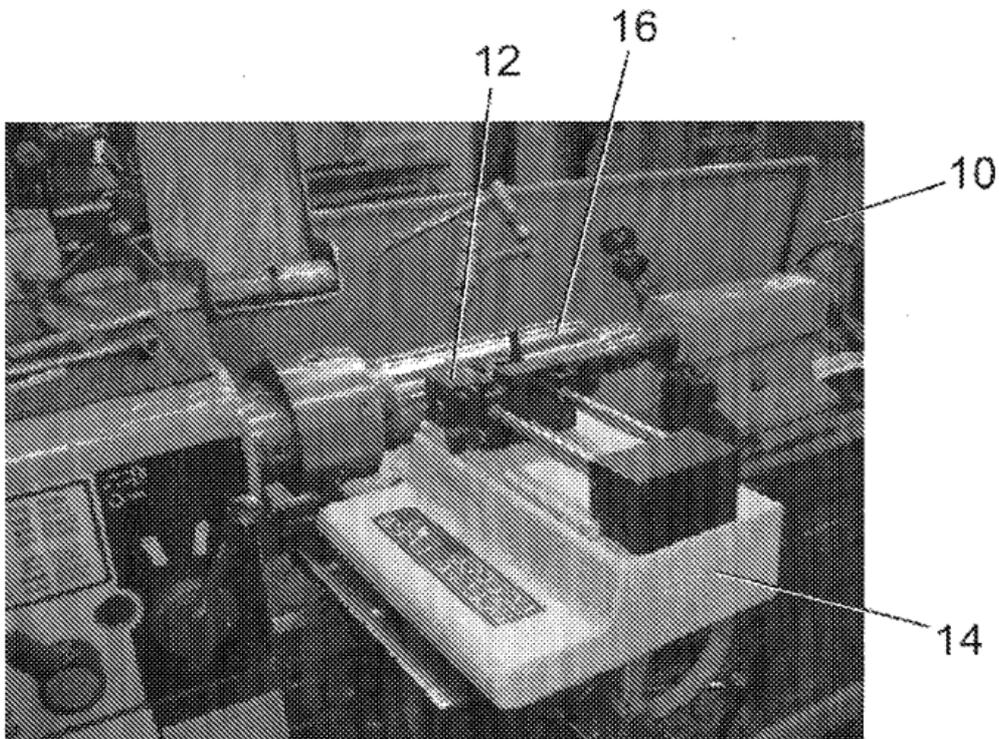


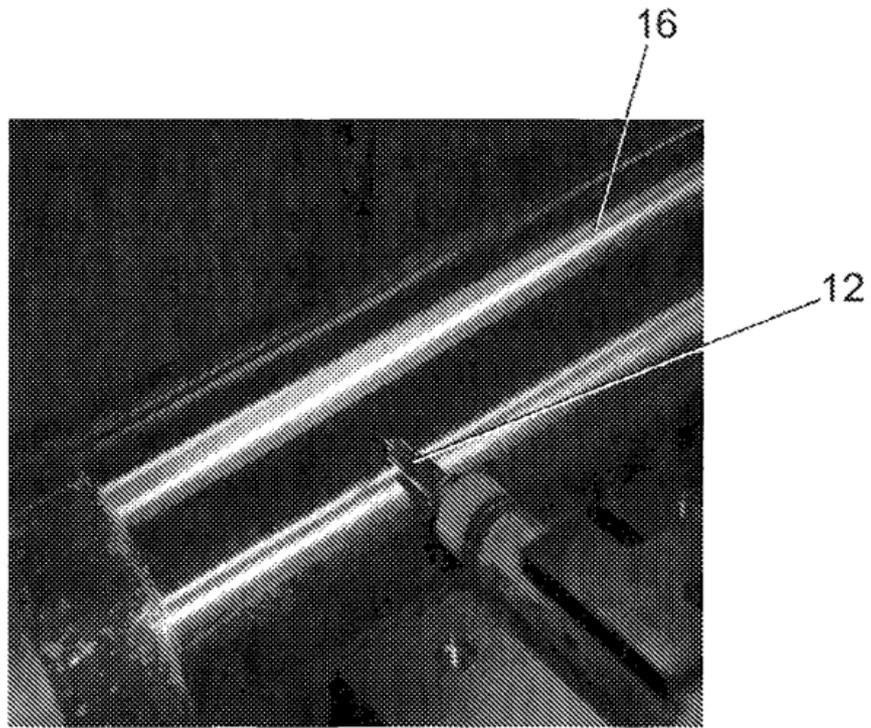
Fig. 7



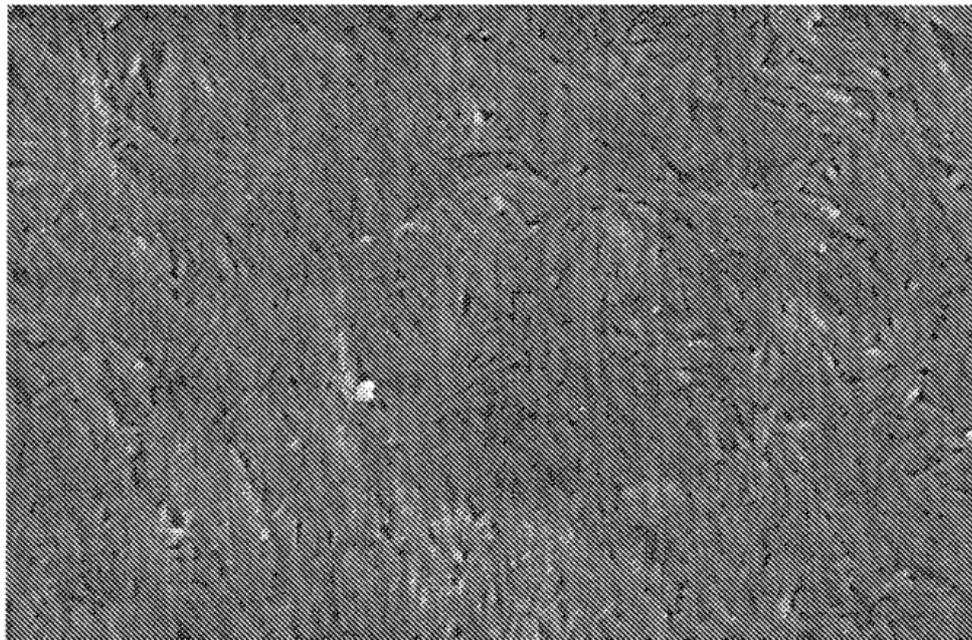
*Fig. 8*



*Fig. 9*



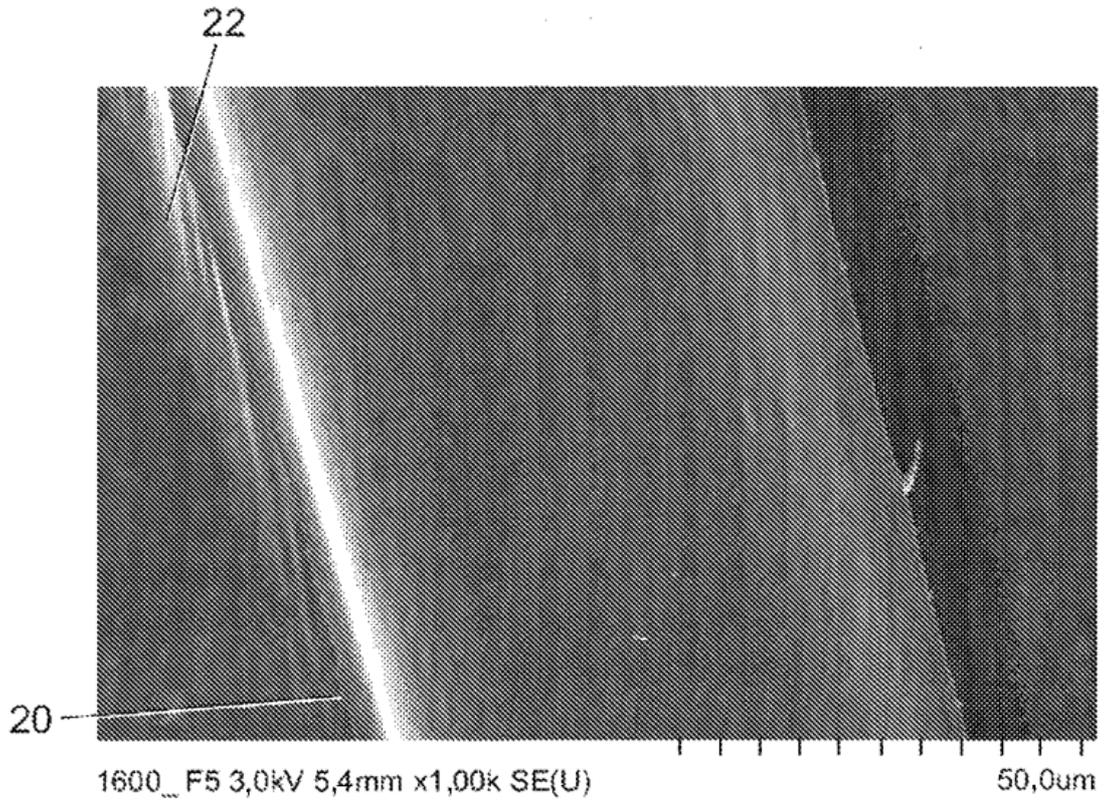
*Fig. 10*



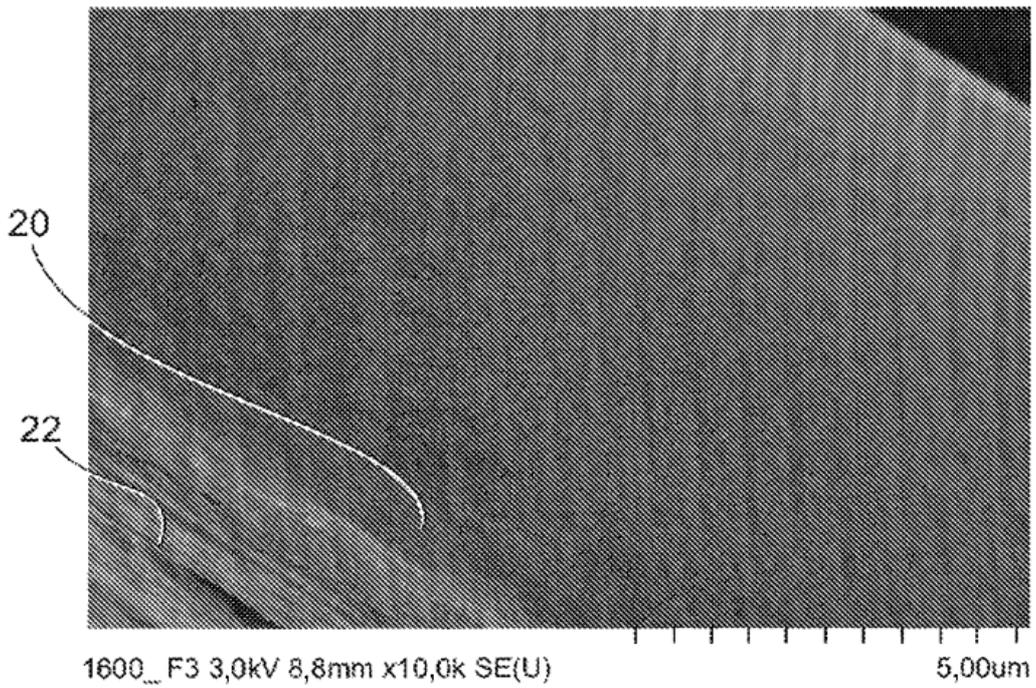
52,5%... 3A 3,0kV 6,3mm x50,0k SE(U)

1,00um

*Fig. 11*



*Fig. 12*



*Fig. 13*

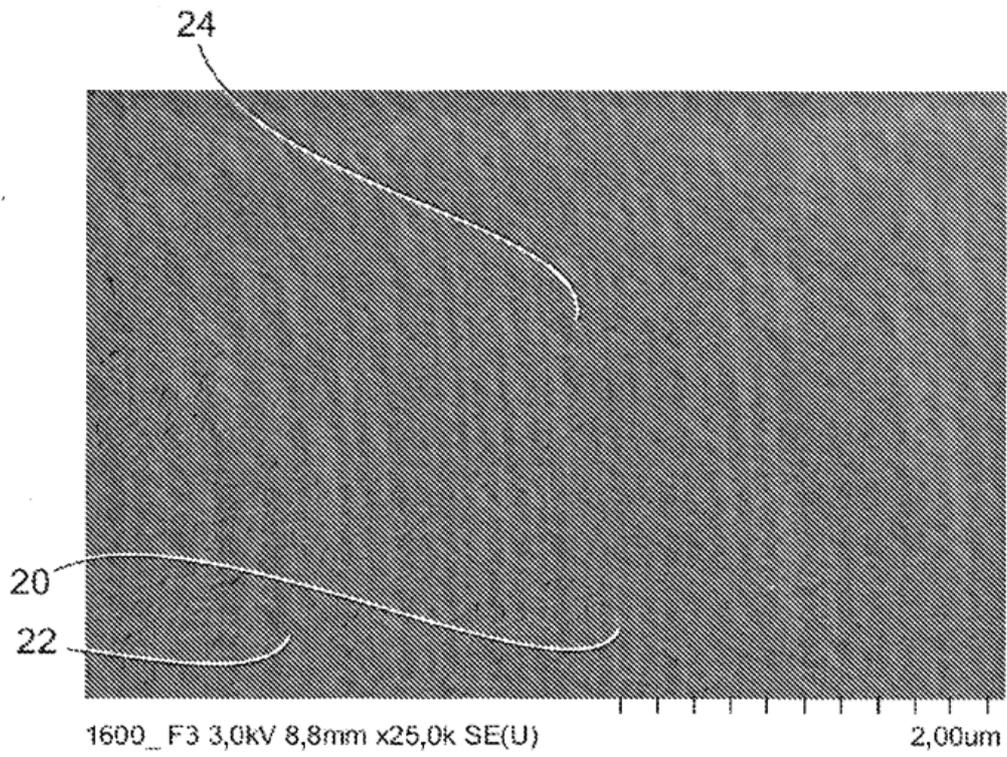


Fig. 14

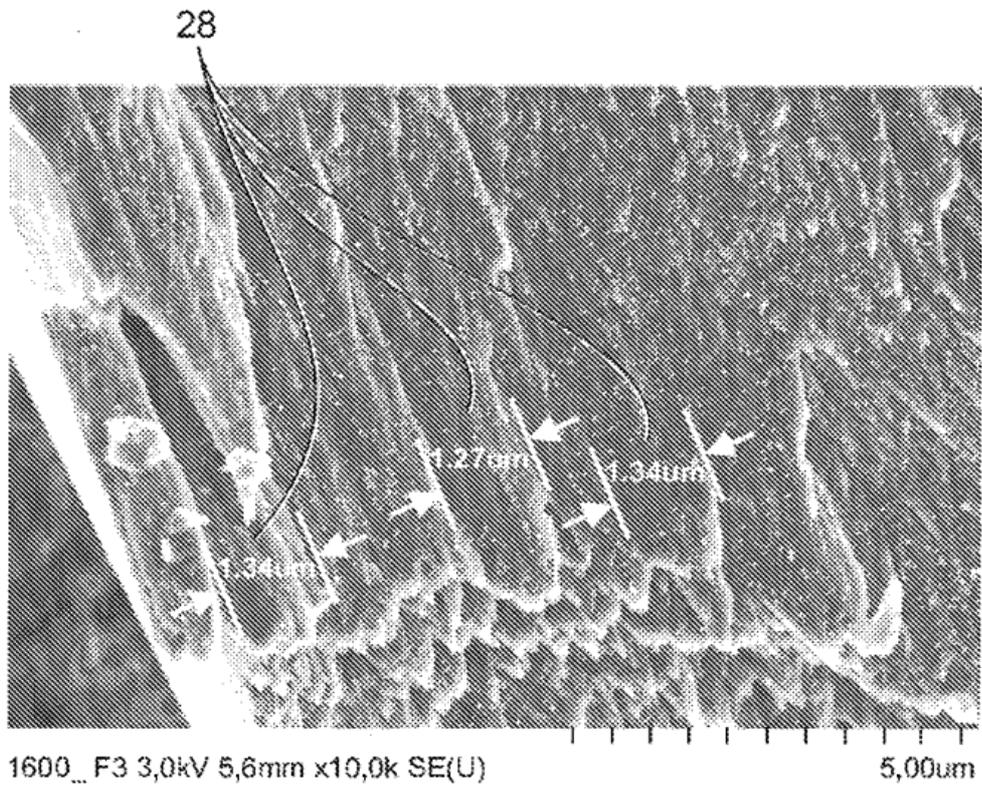
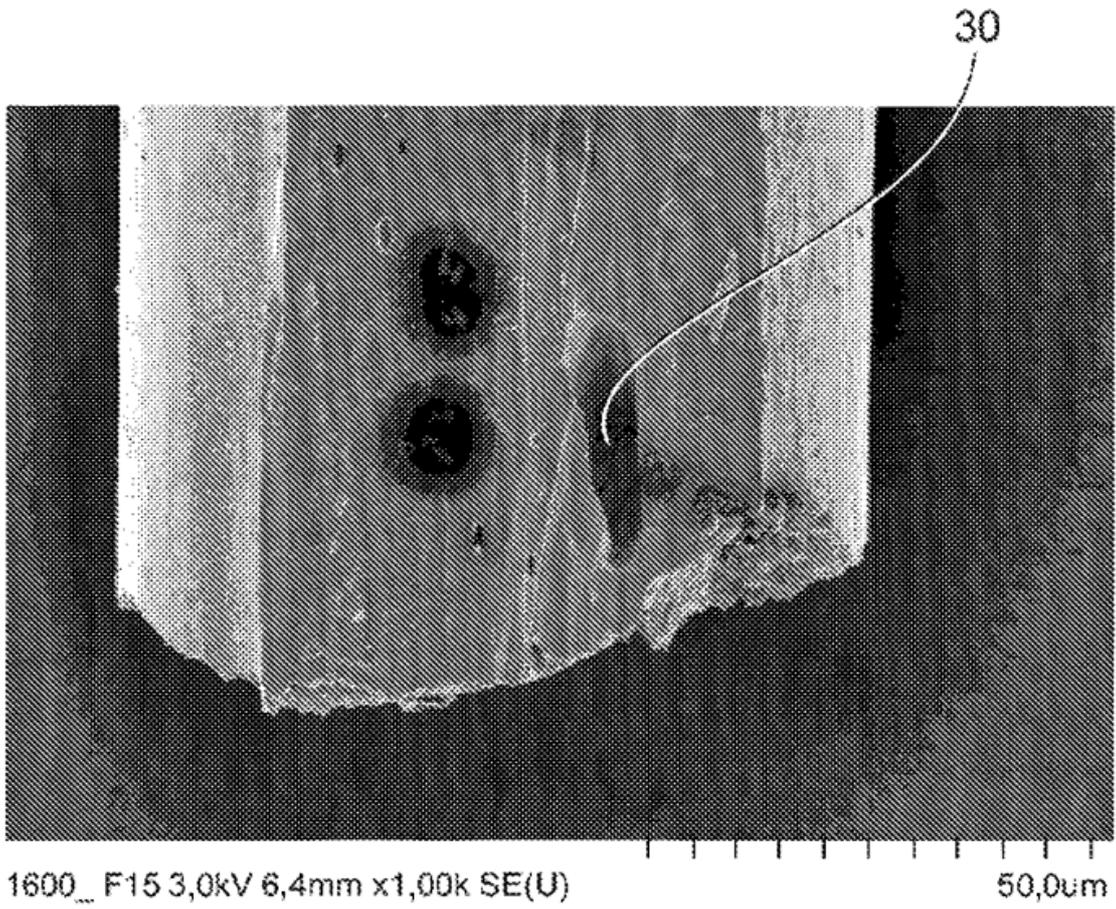
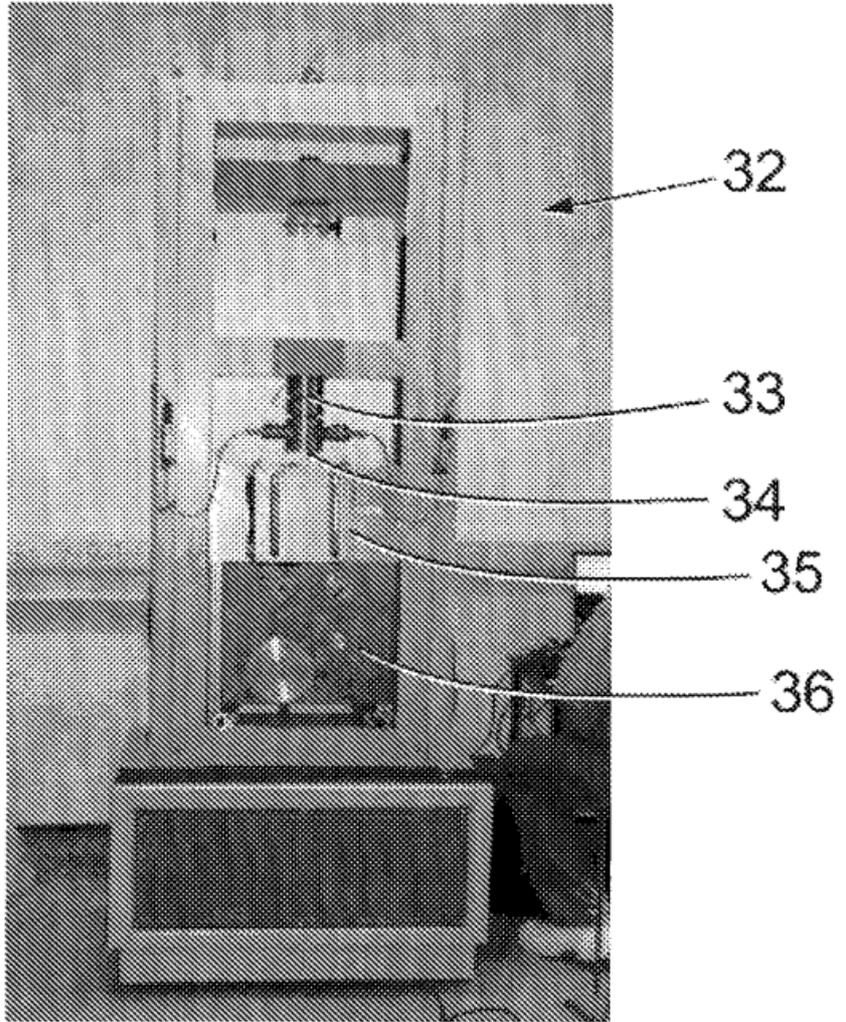


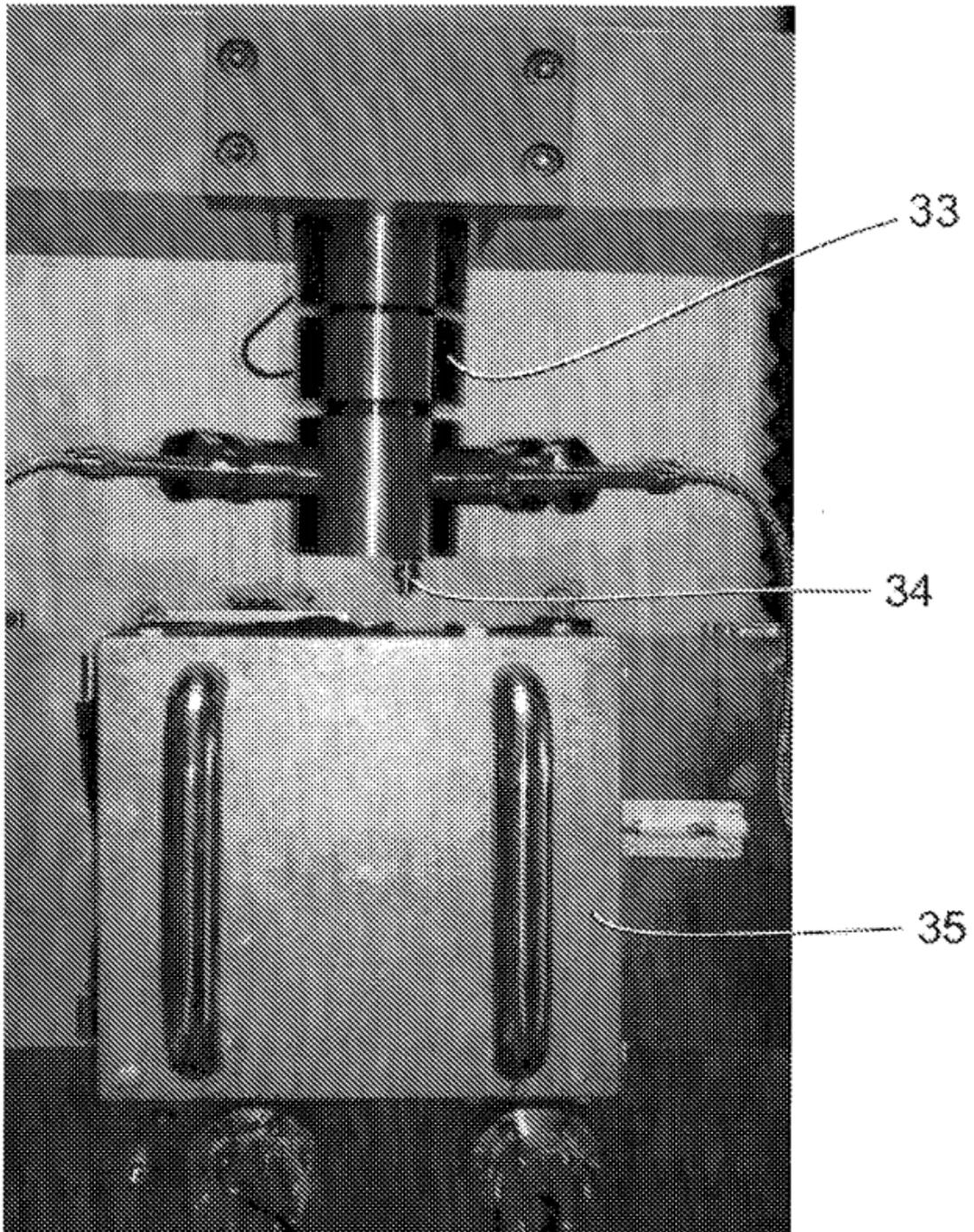
Fig. 15



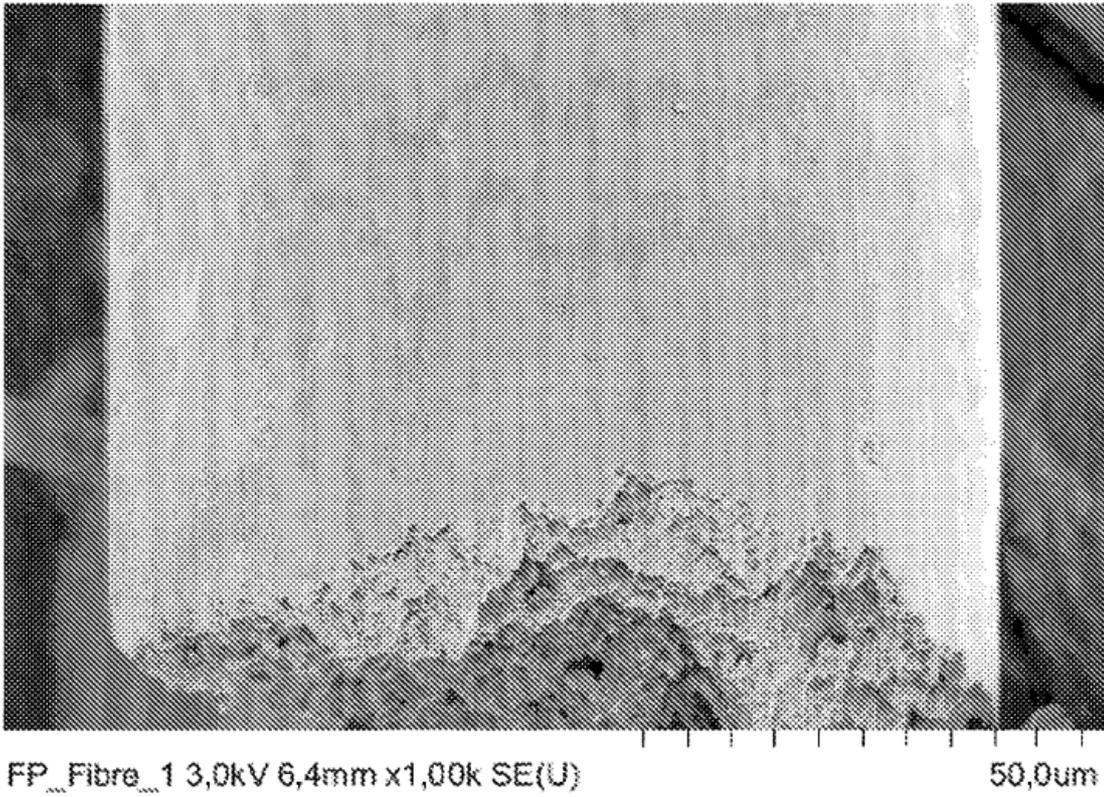
*Fig. 16*



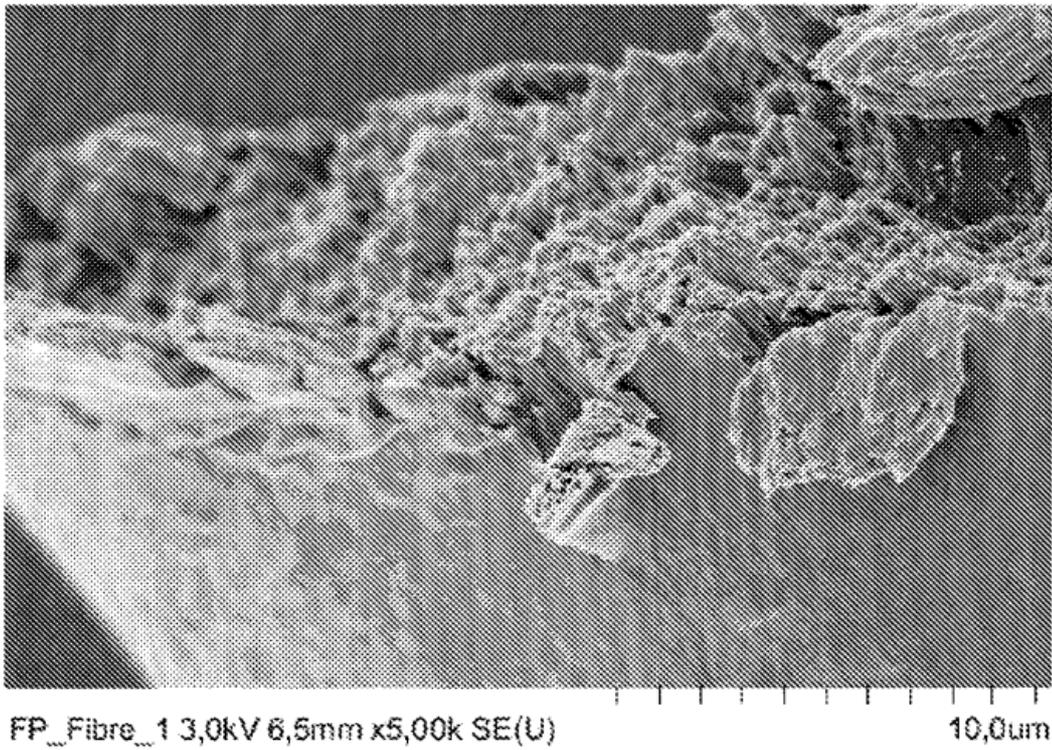
*Fig. 17a*



*Fig. 17b*



*Fig. 18*



*Fig. 19*

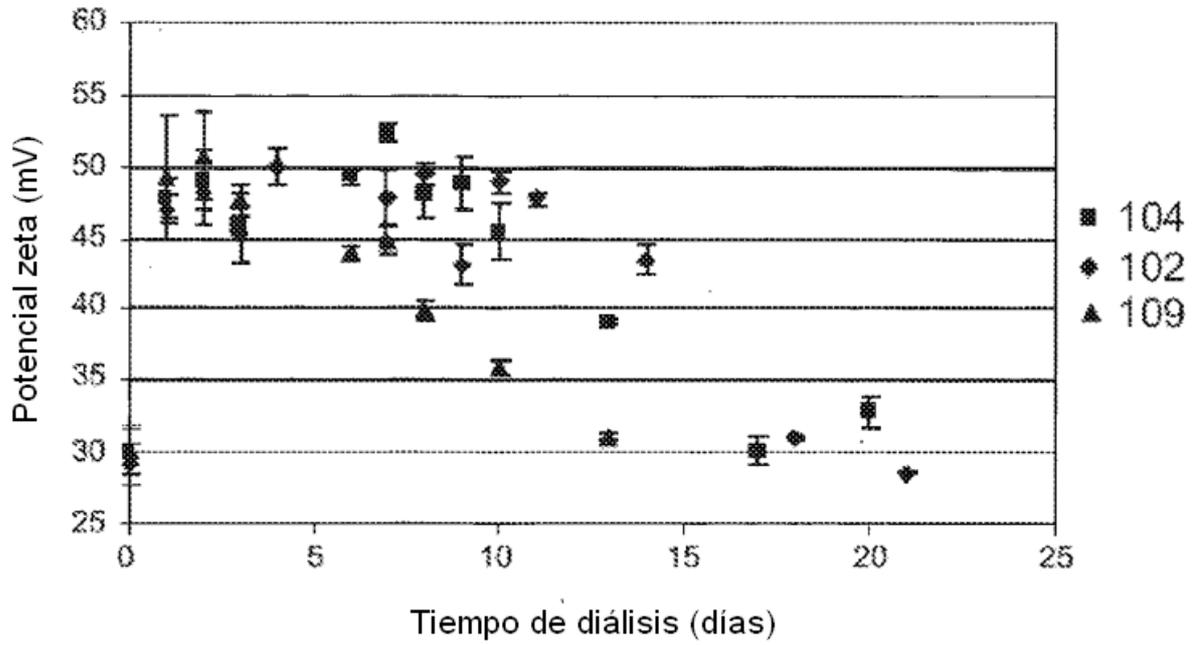


Fig. 20

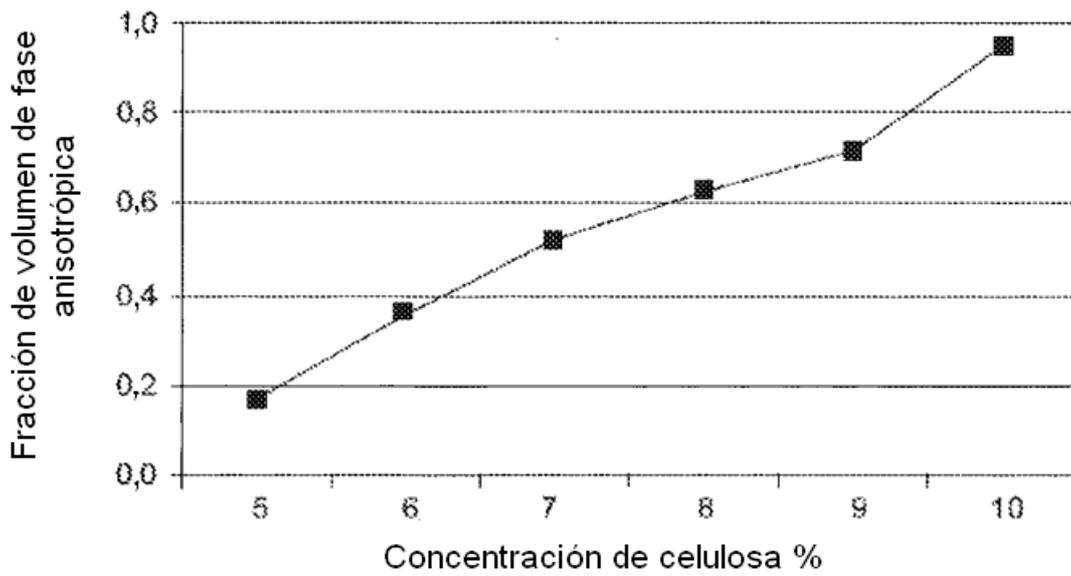
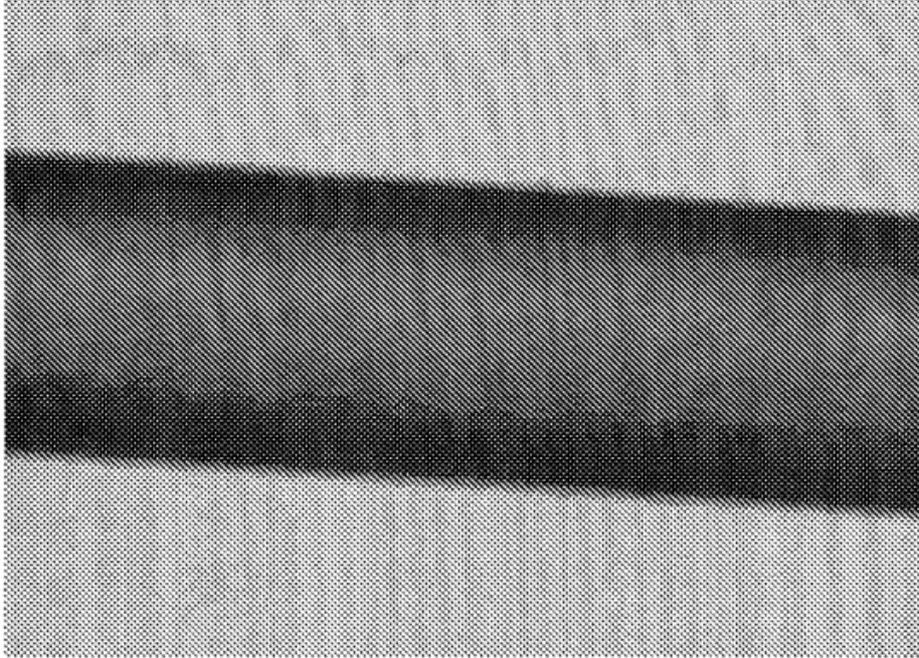


Fig. 21

Estirada



Sin estirar

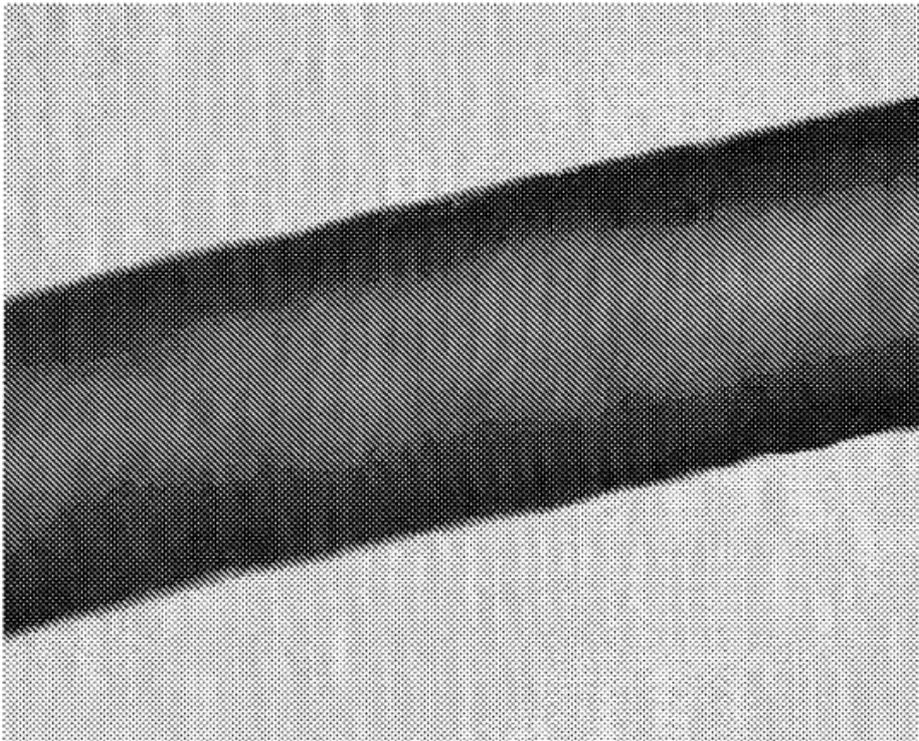
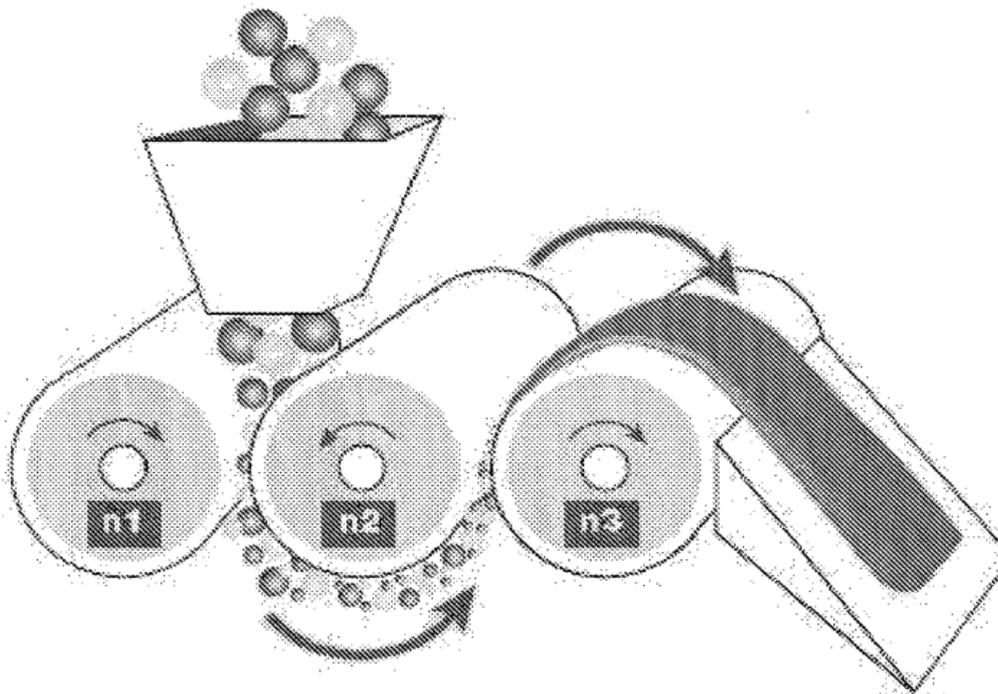
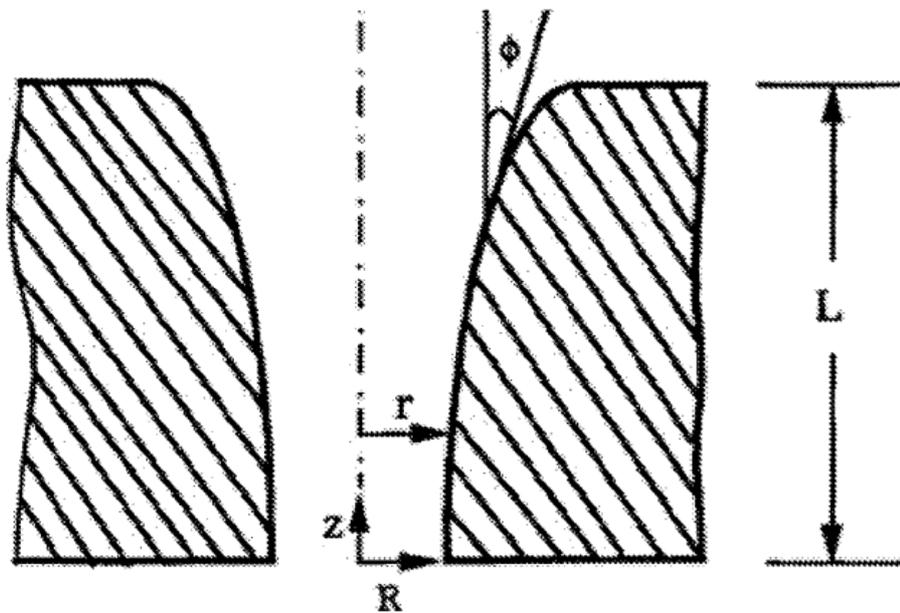


Fig. 22



**Fig. 23**



**Fig. 24**