

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 879**

51 Int. Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)

D01F 2/00 (2006.01)

D01F 9/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2012 PCT/EP2012/059112**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012 WO12156441**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012 E 12722710 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2710173**

54 Título: **Método para la producción de fibras precursoras que contienen lignina y también de fibras de carbono**

30 Prioridad:

18.05.2011 EP 11004131

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

04.08.2017

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
Kanavaranta 1
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**LEHMANN, ANDRÉ;
EBELING, HORST y
FINK, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 628 879 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

Método para la producción de fibras precursoras que contienen lignina y también de fibras de carbono

La invención se refiere a un método para la producción de un precursor para la producción de fibras de carbono y de carbón activado según el método de hilatura en cámara húmeda o de aire, en el que una solución de lignina y un polímero formador de fibras en un disolvente adecuado se extruye a través de los orificios de una boquilla de hilatura en un baño de coagulación, el hilo formado se estira y se trata, posteriormente, se seca a una temperatura elevada y a continuación se enrolla. El hilo que contiene lignina es un material de partida económico para la producción de fibras de carbono y de carbono activado.

Las fibras de carbono son fibras de refuerzo de alto rendimiento que se utilizan básicamente para materiales compuestos en la construcción de aviones, construcción de vehículos de alto rendimiento (Fórmula I, embarcaciones a vela de alto rendimiento, etc.) para equipos deportivos y cada vez más para las plantas de energía eólica. Actualmente, se están haciendo grandes esfuerzos en todo el mundo para introducir fibras de carbono de calidad media (a un nivel de precio reducido) en aplicaciones en masa en la construcción de automóviles, el desarrollo de vehículos eléctricos de peso reducido que solicita el público lo que representa, mientras tanto, una fuerza impulsora esencial.

Las fibras de carbono se producen mediante tratamiento térmico por encima de 1.000°C de fibras precursoras orgánicas. Las primeras fibras de carbono se desarrollaron sobre la base de los precursores de celulosa y se utilizaron como filamentos en lámparas. Hoy en día, poliacrilonitrilo o copolímeros de poliacrilonitrilo son los polímeros dominantes para la producción de precursores de fibras de carbono. La gama de fibras de carbono a base de PAN se complementa con fibra de carbono de módulo alto hecha de alquitrán. Para las fibras de carbono a base de PAN, la capacidad anual estimada en 2010 fue de aprox. 77.000 tm, y, para las fibras de carbono a base de alquitrán, de 1.830 tm (textiles técnicos 3/2010). Una visión general de la producción, la estructura, las propiedades mecánicas y también la aplicación de fibras de carbono a base de PAN y alquitrán se proporciona en: J.P. Donnet *et al.*, Carbon fibers, tercera edición, Marcel Dekker, Inc. Nueva York, Basilea, Hong Kong.

El poliacrilonitrilo y el alquitrán son productos de la industria petroquímica y por lo tanto están sujetos al aumento de coste típico para esta rama de la industria. En los últimos años, resultó de esto una tendencia de desarrollo para desarrollar precursores que no estén relacionados con el precio del petróleo con respecto a las materias primas. Esta tendencia estaba forzada por la demanda de fibras de carbono en el segmento de calidad media y por lo tanto también en el segmento de precio medio para aplicaciones en masa, como se ve en la construcción de automóviles.

También por ello se hicieron patentes los biopolímeros. Se hizo referencia ya a la celulosa (rayón) como materia prima para la primera fibra de carbono. También se examinaron como precursoras las fibras de Lyocell (S. Peng *et al.*, *J. Appl. Polymer Sci.* 90 (2003) 1941-1947). Se demostró que las fibras de carbono a base de Lyocell tienen en cierto modo mayor resistencia que las fibras de rayón producidos en condiciones comparables. 1 GPa de resistencia y aprox. 100 GPa de módulo de elasticidad están, sin embargo a un nivel muy bajo para las fibras de carbono. Además de las fibras sintéticas de celulosa, se ensayaron también fibras naturales de celulosa como precursoras para las fibras de carbono. M. Zhang *et al.* (Die Angewandte makromolekulare Chemie (Química macromolecular aplicada) 222 (1994) 147-163) utilizaron fibra de sisal como precursora para la producción de fibra de carbono. Con una resistencia de 0,82 GPa y un módulo de elasticidad de 25 GPa, las fibras de carbono producidas a partir de ésta están a un nivel muy bajo.

Otro biopolímero, que está ganando cada vez más importancia en el desarrollo del precursor es la lignina. La lignina es un poliol poliaromático que es un componente de la madera y se produce en grandes cantidades como subproducto de la producción de celulosa. La proporción de carbono es de aprox. 60-65%. La estructura química de la lignina está determinada por el tipo de madera utilizada en el proceso de la celulosa y también por el método de la digestión de la celulosa que se aplica. Las cantidades principales de la lignina resultante se suministran para uso energético. Con la lignina, una materia prima sumamente económica está disponible en muy grandes cantidades y en la práctica no es formadora de fibras en la forma original. Un objetivo fue el desarrollo de precursores que contienen lignina tejida por fusión. J.F. Kadla *et al.* (*Carbon* 40 (2002) 2913-2920) describen la producción de fibra de lignina por tejido por fusión de una lignina kraft disponible en el mercado y también la hilatura por fusión de una mezcla de lignina con bajas proporciones de hasta 5% de óxido de polietileno (PEO). El tratamiento de la lignina pura requiere un pretratamiento térmico que aumenta los costes de las materias primas y, en mezclas, sólo son posibles pequeñas proporciones de PEO, ya que, con mayores cantidades de PEO, la adhesión se produce en el proceso de estabilización. Las fibras de carbono hechas a partir de los precursores que contienen lignina tejidos por fusión tenían resistencias de aprox. 0,4 GPa y módulos en el intervalo de 40-50 GPa y por lo tanto todavía no cumplen los valores característicos mecánicos buscados por la construcción de automóviles, resistencia de aprox. 1,7 GPa y módulo de aprox. 170 GPa.

Kubo *et al.* (*Carbon* 36 (1998) 1119-1124) describen un procedimiento para la hilatura por fusión de la lignina, en el que, en una etapa de tratamiento previo, los componentes de alto peso molecular que no se funden se eliminan de la lignina. En una publicación más, K. Sudo *et al.* (*J. Appl. Polymer Sci.*, 44 (1992) 127-134) describen el

pretratamiento de la lignina con disolventes orgánicos con posterior hilatura por fusión de la fracción soluble en cloroformo. Las fibras de carbono producidas a partir de éste tenían meramente un nivel de resistencia bajo.

5 La patente de EE.UU. nº 7.678.358 reivindica la acetilación de la lignina como precursora de la hilatura por fusión de la lignina sin, sin embargo dar ninguna información relativa a las propiedades de las fibras de carbono producidas de esta manera. El estado de la técnica demuestra que es posible, en principio, producir precursores que contienen lignina hilaturas por fusión para fibras de carbono. Sin embargo, también se demuestra que no se consigue el nivel de propiedad de la fibra de carbono a base de PAN o alquitrán. La cuestión continúa abierta en cuanto a si la modificación de la lignina necesaria para hacer ésta adecuada para hilatura por fusión no compensa de nuevo la ventaja del coste de la materia prima económica, la lignina.

10 El objeto subyacente de la invención es desarrollar un método económico para la producción de un precursor que contiene lignina basado en un método de hilatura en solución para la producción de fibras de carbono y de carbón activado.

Además, el objeto de la presente invención es indicar una fibra precursora que contiene lignina correspondiente. Además, la presente invención se refiere a un tratamiento adicional de las fibras precursoras para formar fibras de carbono y también fibras de carbono activado producido consecuentemente.

15 Este objeto se consigue con respecto al método para la producción de una fibra precursora que contiene lignina por las características de la reivindicación 1 de la patente.

20 La reivindicación 14 de la patente se refiere a una fibra precursora producida correspondientemente. En el caso del método según la invención para la producción de una fibra precursora que contiene lignina para la producción de fibras de carbono y/o fibras de carbón activado, una solución, que comprende al menos un tipo de lignina y también al menos un polímero formador de fibra seleccionado del grupo que consiste en celulosa o derivados de celulosa en al menos un disolvente, seleccionado del grupo que consiste en óxidos de aminas terciarias y/o líquidos iónicos, se introduce en un baño de coagulación por extrusión de la solución a través de una boquilla de hilatura por el método de hilatura con cámara al aire, la fibra precursora que contiene lignina precipitante.

25 En el método según la invención, la temperatura preferiblemente baja de tratamiento de la solución, una vez producida, durante la extrusión del mismo en el baño de coagulación es especialmente ventajosa, estando prescrito el límite superior máximo de esta temperatura por la naturaleza del baño de coagulación (punto de ebullición). Generalmente, la temperatura del baño de coagulación está por lo tanto, por debajo de 100°C. Como resultado, se proporciona un tratamiento sumamente suave de las fibras de lignina, que sorprendentemente conduce a las fibras de carbono producidas a partir de estas fibras precursoras que tienen una resistencia a la tracción significativamente mayor.

30 Por el término "solución" se entiende, según la invención, que todos los componentes de la solución, es decir, tanto la lignina como el polímero formador de fibras, están completamente solvatados por el disolvente. Sin embargo, este término asimismo incluye también la posibilidad de que las fibras de lignina y/o del polímero formador de fibras están presentes en parte sin disolver en la presente memoria.

Una realización preferida del procedimiento facilita que la solución usada en la etapa a) se produce por agitación o amasado de la al menos un tipo de lignina y también de al menos un polímero de formador de fibra en al menos un disolvente, preferiblemente a temperaturas de 60°C o más, especialmente preferidas de 80°C o más.

40 Además, es conveniente si la solución se filtra antes de la introducción en el baño de coagulación, pudiendo separarse cualesquiera de los componentes insolubles posiblemente contenidos.

En una realización especialmente preferida, el diámetro del orificio de la boquilla de hilatura es de 50 a 600 µm, preferiblemente de 100 a 500 µm.

45 Los métodos para conformar la solución y transferirla al baño de precipitación o en el baño de coagulación se efectúan por consiguiente en el método de hilatura en cámara de aire, la cámara de aire en el caso de un método de hilatura en cámara de aire siendo preferiblemente al menos 10 mm, más preferido al menos 20 mm y como máximo 500 mm.

Más aspectos ventajosos del método según la invención establecen que la fibra que contiene lignina según la etapa b)

50 a) se estira, preferiblemente se estira al menos 1,1 veces, más preferido 1,1 a 12 veces, especialmente preferido al menos 1,5 veces, especialmente preferido al menos 2 veces su longitud, en especial a una temperatura de al menos 60°C, preferiblemente al menos 80°C, más preferida al menos 90°C, especialmente preferida de al menos 100°C, realizándose el estiramiento preferiblemente en el baño de precipitación, en aire o en vapor de agua,

b) se lava, preferiblemente se lava con agua desmineralizada,

c) se trata posteriormente con auxiliares textiles para mejorar la resistencia del hilo y para evitar cargas electrostáticas,

d) se seca, en particular, mediante enrollado o bobinado de la fibra sobre o alrededor de los rodillos calentados y/o de secado por paso de flujo a una temperatura de al menos 80°C, preferiblemente de al menos 100°C, y/o

5 e) se enrolla.

Por otra parte, es ventajosamente posible que la fibra se trata con un aceite de hilatura antes del secado, después del secado o antes y después del secado.

10 Las concentraciones preferidas de al menos un tipo de lignina son por consiguiente de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 2 a 30% en peso, especialmente preferidas de 3 a 20% en peso, respecto a la totalidad de la solución.

Las concentraciones convenientes de al menos el polímero formador de fibras son por consiguiente, con relación a la totalidad de la solución, de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso, especialmente preferidas de 7 a 30% en peso, asimismo con relación a toda la solución.

15 En una realización especialmente preferida, el baño de coagulación comprende agua o una mezcla de agua y un líquido orgánico, tal como disolventes polares apróticos, en particular, sulfóxido de dimetilo (DMSO), tales como amidas alifáticas que son líquidas a temperatura ambiente, en particular dimetilformamida (DMF) o dimetilacetamida (DMAc); óxidos de aminas terciarias, en particular N-metilmorfolina-N-óxido; líquidos iónicos, líquidos preferiblemente iónicos seleccionados del grupo que consiste en compuestos de imidazolio, compuestos de piridinio o compuestos de tetraalquilamonio, especialmente se prefieren cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio y/o mezclas de éstos.

20 Un valor de pH conveniente del baño de coagulación está por consiguiente comprendido entre 1 y 7, preferiblemente entre 2 y 5.

25 El disolvente para la solución de hilatura, es decir, la solución que comprende la lignina y también al menos un polímero formador de fibras, se selecciona por consiguiente preferiblemente del grupo que consiste en óxidos de aminas terciarias, en particular N-metilmorfolina-N-óxido acuoso (NMMNO, en particular monohidrato de NMMNO); líquidos iónicos, preferiblemente líquidos iónicos seleccionados del grupo que consiste en compuestos de imidazolio, compuestos de piridinio o compuestos de tetraalquilamonio, se prefieren especialmente cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio; y/o mezclas de éstos.

30 Los polímeros formadores de fibras se seleccionan del grupo que consiste en celulosa y/o derivados de celulosa, en particular carbamato de celulosa, alofanato de celulosa y hemicelulosa y/o mezclas o combinaciones de éstos.

Además, es conveniente en el caso del método según la invención si al menos un tipo de lignina procede de métodos de fabricación de pasta de papel con madera y plantas anuales y se selecciona en particular del grupo que consiste en lignina alcalina, lignina kraft, lignosulfonato, tiolignina, lignina organosolv, lignina ASAM, ligninas de los procesos de digestión por medio de líquidos iónicos o enzimas y/o combinaciones o mezclas de éstos.

35 Según la invención, se indica asimismo una fibra precursora para la producción de fibras de carbono. La fibra precursora según la invención se distingue mediante:

a) un contenido de al menos un tipo de lignina de 1% a 99% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso,

b) un contenido de al menos un tipo de polímero formador de fibra, seleccionado del grupo que consiste en celulosa y/o derivados de celulosa, de 1% a 99% en peso, preferiblemente de 40 a 80% en peso, y

40 c) posiblemente, una resistencia de al menos 10 cN/tex, preferiblemente al menos 20 cN/tex, y/o

d) posiblemente un módulo de elasticidad de al menos 1.000 cN/tex, preferiblemente al menos 1.300 cN/tex.

La fibra precursora según la invención se puede producir de forma especialmente ventajosa según un método descrito previamente.

45 Con respecto a las definiciones de lignina y los polímeros formadores de fibra, los inventores se refieren a las reivindicaciones de método 12 y 13 y a la descripción.

Además, se indica un método según la presente invención para la producción de una fibra de carbono, en el que una fibra precursora según una de las dos reivindicaciones anteriores se estabiliza a temperaturas entre 100 y 600°C y se carboniza por encima de 800°C en condiciones inertes.

50 En una realización preferida, la fibra de carbono se somete a vapor de agua, después de la carbonización, a temperaturas > 200°C, preferiblemente > 300°C.

Además, la presente invención proporciona una fibra de carbono que puede producirse según el método anteriormente descrito para la producción de la fibra de carbono.

La presente invención se explica con más detalle con referencia a las realizaciones y ejemplos posteriores sin limitar la invención a los parámetros representados.

- 5 La lignina se mezcla preferiblemente con el polímero formador de hilos o de fibras y a continuación se disuelve en un disolvente adecuado por agitación o por un proceso de amasado a temperatura elevada. La solución resultante se filtra posiblemente y a continuación se moldea convenientemente para formar filamentos por hilatura en húmedo o con cámara de aire, que pueden estirarse en diferentes condiciones, se lavan, se tratan, se secan y después se enrollan como un filamento.
- 10 Pueden utilizarse diferentes ligninas, tales como lignina alcalina, lignosulfonato, tiolignina, lignina organosolv o tipos de lignina de los procesos de digestión de madera alternativos, que son conocidos por el experto en la técnica, como se producen durante la producción de celulosa o también mezclas de estos. Las ligninas se lavan intensamente con agua o posiblemente también con ácidos diluidos hasta un contenido de cenizas de menos del 1%.
- 15 Como polímeros formadores de fibras, se utilizan en particular celulosa o también derivados de celulosa, tales como carbamato de celulosa y alofanato de celulosa.
- Como disolvente, se utilizan por ejemplo amidas alifáticas, tales como DMF o DMAc, DMSO, óxidos de amina terciaria, preferiblemente N-metilmorfolina-N-óxido acuosa, en particular monohidrato NMMO o un líquido iónico, seleccionado del grupo que consiste en compuestos de imidazolio, compuestos de piridinio, compuestos de tetraalquilamonio y mezclas de los mismos.
- 20 La solución de hilatura se produce preferiblemente con agitación o por amasado a una temperatura superior a 60°C, preferiblemente superior a 80°C. La concentración de polímero se ajusta por ejemplo a más del 8%, preferiblemente a más del 10%. La solución viscosa resultante puede filtrarse utilizando dispositivos normales de filtración y puede suministrarse como una solución homogénea sin partículas para almacenamiento intermedio antes del proceso de hilatura.
- 25 La creación de la solución de hilatura para formar fibras o filamentos se efectúa según el método de hilatura en húmedo o el método de hilatura en cámara de aire. En el caso del método de hilatura en húmedo, la solución de hilatura se presiona a través de los orificios de una boquilla de hilatura, utilizándose boquillas de hilatura con diámetros de orificio de 50 a 500 µm. El hilo extruido se solidifica en el baño de coagulación que consiste en agua o una mezcla de disolvente polimérico y un compuesto no disolvente. El compuesto no disolvente puede ser preferiblemente agua o un alcohol alifático con una longitud de cadena de hasta 8 C. Al aplicar hilatura en cámara de
- 30 aire, la solución viscosa de hilatura que contiene lignina se presiona a través de los orificios de una boquilla de hilatura y los hilos extruidos se estiran en la cámara de aire. El diámetro del orificio de boquilla preferido es preferiblemente mayor de 100 µm y no debe exceder de 600 µm. La longitud de la cámara de aire es al menos de 10 mm. El hilo estirado en el aire se coagula a continuación de forma comparable a la hilatura en húmedo.
- 35 El hilo se estira en agua y/o una mezcla de agua y el disolvente a una temperatura mayor que 80°C, preferiblemente mayor que 90°C y en aire caliente y/o vapor de agua mayor que 90°C, preferiblemente mayor que 100°C hasta un múltiplo de su longitud, pero por lo menos 1,1 veces. El estiramiento se puede efectuar antes o incluso después del proceso de lavado.
- 40 El hilo estirado y lavado se trata, antes del secado o después del secado o antes y después del secado, con un aceite de hilatura con un efecto antiestático. El secado se efectúa en rodillos calentados o también mediante secado por paso de flujo a temperaturas mayores de 80°C, preferiblemente mayores que 100°C.
- 45 La fibra producida de esta manera comprende al menos 10% de lignina, preferiblemente > 20% de lignina y uno o más polímeros formadores de fibras, tales como celulosa y/o derivados de celulosa, tales como carbamato de celulosa y/o alofanato de celulosa. Las fibras producidas según la invención tienen una resistencia a la tracción de al menos 10 cN/tex y un módulo mayor que 500 cN/tex y se pueden convertir, según métodos conocidos para la estabilización y carbonización, en fibras de carbono y también, mediante un tratamiento posterior con vapor de agua, en fibras de carbón activado con una superficie específica alta.

Ejemplo 1

- 50 Se mezclan 60 g de celulosa (DPCuox = 490) que comprende hasta 12% de hemicelulosa con 29 g de lignina organocell secada con aire en 500 g de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio y se disuelven en una amasadora horizontal a una temperatura de 90°C a menos de 3 h. La solución homogénea, negra resultante está exenta de residuos de fibra y tiene una viscosidad de cizallamiento cero, medida a 80°C, de 578 Pas.

- 55 La solución se presionó a través de una boquilla de hilatura con 40 orificios (diámetro del orificio 200 µm) con la ayuda de una máquina de extrusión, se estiró con una relación de estiramiento de 14 en la cámara de aire y los filamentos se precipitaron en el baño de coagulación de ácido acético (pH = 2,5). El lavado de los filamentos se

efectuó con agua destilada, el secado se efectuó al aire. Los filamentos tenían una resistencia de 25 cN/tex, un alargamiento de 7,6% y también un módulo de elasticidad de 1.320 cN/tex. El contenido de lignina fue del 20,3%.

Ejemplo 2

5 Se mezclan 75 g de celulosa química secada con aire (DPCuox = 560) con 48 g de lignina kraft secada con aire en
500 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio y se disuelven en una amasadora horizontal a una temperatura de 90°C
a menos de 3 h. La solución homogénea, negra resultante está exenta de residuos de fibra y tiene una viscosidad de
cizallamiento cero, medida a 100°C, de 374 Pas. La solución se presionó a través de una boquilla de hilatura con 40
10 orificios (diámetro del orificio 200 µm) con la ayuda de una máquina de extrusión se estiró con una relación de
estiramiento de 18 en la cámara de aire y los filamentos se precipitaron en el baño de coagulación acuoso. El lavado
de los filamentos se efectuó con agua destilada, el secado se efectuó al aire. Los filamentos tenían una resistencia
de 28 cN/tex, un alargamiento de 9,6% y también un módulo de elasticidad de 1.560 cN/tex. El contenido de lignina
fue del 36,4%.

Ejemplo 3

15 Se mezclan 30 g de carbamato de celulosa (DPCuox = 258, DS = 0,4) con 10g de lignina organosolv secada con
aire y 70 g de acetato de 1-butil-3-metilimidazolio y se disuelven en una amasadora horizontal a una temperatura de
110°C a menos de 2 h. La solución homogénea, negra resultante está exenta de residuos de fibra y tiene una
viscosidad de cizallamiento cero, medida a 100°C, de 1.215 Pas. La solución se presionó a través de una boquilla de
hilatura con 12 orificios (diámetro del orificio 150 µm) con la ayuda de una máquina de extrusión se estiró con una
20 relación de estiramiento de 30 en la cámara de aire y la fibra de carbamato de celulosa que contiene lignina se
precipitó en el baño de coagulación acuoso con 15% de acetato de 1-butil-3-metilimidazolio. El lavado de los
filamentos se efectuó con agua destilada, el secado se efectuó al aire. Los filamentos tenían una resistencia de 45
cN/tex, un alargamiento de 6,4% y también un módulo de elasticidad de 2.346 cN/tex. El contenido de lignina fue del
18,3%.

Ejemplo 4

25 Se mezclan 447 g de celulosa química secada con aire (DPCuox = 560) con 276 g de lignina kraft secada con aire y
también 2,1 g de propilgalato en 5,2 kg de hidrato de N-metilmorfolin-N-óxido al 52% y se disuelven en una
amasadora horizontal a una temperatura de 90°C con separación de agua por destilación a menos de 3 h. La
solución homogénea, negra resultante está exenta de residuos de fibra y tiene una viscosidad de cizallamiento cero,
medida a 90°C, de 642 Pas. La solución se presionó a través de una boquilla de hilatura con 40 orificios (diámetro
30 del orificio 200 µm) con la ayuda de una máquina de extrusión, se estiró con una relación de estiramiento de 20 en la
cámara de aire y los filamentos se precipitaron en el baño de coagulación acuoso. El lavado de los filamentos se
efectuó con agua destilada, el secado se efectuó al aire. Los filamentos tenían una resistencia de 42 cN/tex, un
alargamiento de 5,4% y también un módulo de elasticidad de 2.164 cN/tex. El contenido de lignina fue del 52,4%.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una fibra precursora que contiene lignina para la producción de fibras de carbono y/o fibras de carbón activado, en el que
 - 5 a) una solución, que comprende al menos un tipo de lignina y también al menos un polímero formador de fibras seleccionado del grupo que consiste en celulosa o derivados de celulosa en al menos un disolvente, seleccionado del grupo que consiste en óxidos de aminas terciarias y/o líquidos iónicos,
 - b) se transfiere a un baño de coagulación por extrusión de la solución a través de una boquilla de hilatura por el método de hilatura en cámara de aire, precipitando la fibra precursora que contiene lignina.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución utilizada en la etapa a) se produce por agitación o amasado de al menos un tipo de lignina y también de al menos un polímero formador de fibras en al menos un disolvente, preferiblemente a temperaturas de 60°C o más, particularmente de 80°C o más.
3. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución se filtra antes de la introducción en el baño de coagulación.
- 15 4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el diámetro del orificio de hilatura de la boquilla de hilatura es de 50 a 600 µm, preferiblemente de 100 a 500 µm.
5. Método según la la reivindicación precedente, caracterizado por que el moldeo se lleva a cabo mediante el método de hilatura en cámara de aire, en donde la cavidad de aire es preferiblemente al menos de 10 mm, preferiblemente al menos de 20 mm y como máximo de 500 mm.
- 20 6. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fibra que contiene lignina según b)
 - a) se estira, preferiblemente se estira al menos 1,1 veces, más preferido 1,1 a 12 veces, particularmente preferido al menos 1,5 veces, particularmente preferido al menos 2 veces su longitud, en particular a una temperatura de al menos 60°C, preferiblemente al menos 80°C, más preferida al menos 90°C, particularmente preferida de al menos 100°C, realizándose el estiramiento preferiblemente en el baño de precipitación, en aire o en vapor de agua,
 - 25 b) se lava, preferiblemente se lava con agua desmineralizada,
 - c) se trata posteriormente con auxiliares textiles para mejorar la resistencia del hilo y para evitar cargas electrostáticas,
 - d) se seca, en particular, mediante enrollado o bobinado de la fibra sobre o alrededor de los rodillos calentados y/o por secado por paso de flujo a una temperatura de al menos 80°C, preferiblemente de al menos 100°C, y/o
 - 30 e) se enrolla.
7. Método según la reivindicación precedente, caracterizado por que la fibra se trata con un aceite de hilatura antes del secado, después del secado o antes y después del secado.
- 35 8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, respectivamente, con relación a toda la solución, la concentración
 - a) de al menos un tipo de lignina es de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 2 a 30% en peso, particularmente preferida del 3 al 20% en peso, y/o
 - b) del al menos un polímero formador de fibras es de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso, particularmente preferida del 7 al 30% en peso.
- 40 9. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el baño de coagulación comprende agua o una mezcla de agua y un líquido orgánico tales como disolventes polares apróticos, en particularl DMSO; tales como amidas alifáticas que son líquidas a temperatura ambiente, en particular dimetilformamida (DMF) o dimetilacetamida (DMAc); óxidos de amina terciaria, en particular N-metilmorfolina-N-óxido; líquidos iónicos, preferiblemente líquidos iónicos seleccionados del grupo consistente en compuestos de imidazolio, compuestos de piridinio o compuestos de tetraalquilamonio, especialmente preferidos son cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio y acetato de 1-etil-3-metilimidazolio.
- 45 10. Método según la reivindicación precedente, caracterizado por que el valor de pH del baño de coagulación está comprendido entre 1 y 7, preferiblemente entre 2 y 5.
- 50 11. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el óxido de amina terciaria es N-metilmorfolina-N-óxido acuoso (NMMO), en particular NMMNO monohidrato y los líquidos iónicos, se seleccionan del

grupo que consiste en compuestos de imidazolio, compuestos de piridinio o compuestos de tetraalquilamonio, particularmente preferidos son cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio; y/o mezclas de éstos.

5 12. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la celulosa y/o derivados de celulosa, se seleccionan del grupo que consiste en carbamato de celulosa, alofanato de celulosa y hemicelosa; y/o mezclas o combinaciones de éstos

10 13. Método según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos un tipo de lignina procede de métodos de fabricación de pasta de papel con madera y plantas anuales y se selecciona en particular del grupo que consiste en lignina alcalina, lignina kraft, lignosulfonato, tiolignina, lignina organosolv, lignina ASAM, ligninas de los procesos de digestión por medio de líquidos iónicos o enzimas y/o combinaciones o mezclas de éstos.

14. Fibra precursora para la producción de fibras de carbono, caracterizada por

- 15 a) un contenido de al menos un tipo de lignina de 1% a 99% en peso,
b) un contenido de al menos un tipo de polímero formador de fibras, seleccionado del grupo que consiste en celulosa y/o derivados de celulosa, de 1 a 99% en peso, y
c) una resistencia de 20 cN/tex, y/o
d) un módulo de elasticidad de al menos 1.000 cN/tex, preferiblemente al menos 1.300 cN/tex.