

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 018**

51 Int. Cl.:

D01F 2/00 (2006.01)
D01D 1/02 (2006.01)
D01D 5/40 (2006.01)
D01F 2/24 (2006.01)
D21H 13/00 (2006.01)
D21H 15/00 (2006.01)
D01D 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2012** **PCT/EP2012/053987**
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012** **WO12120073**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2012** **E 12707352 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017** **EP 2683858**

54 Título: **Método para hilado en seco de celulosa neutra y aniómicamente modificada**

30 Prioridad:

08.03.2011 EP 11157311

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GRAVESON, IAN y
TURNER, PHILIP

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 651 018 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 hilado en seco de celulosa neutra y aniónicamente modificada

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de hilado de celulosa neutra y aniónicamente modificada.

Antecedentes de la invención

10 La celulosa, en particular en forma de fibras se puede usar en muchas aplicaciones y productos, por ejemplo para la fabricación de estructuras de papel o cartón, pero también en la fabricación de fibras hiladas tales como fibras viscosas o fibras de lyocell que muestran excelente propiedades mecánicas. Debido a la naturaleza química de la celulosa, en principio, se pueden obtener propiedades aceptables como por ejemplo resistencia a la tracción, no obstante el material de partida para el proceso de hilado, la denominada suspensión de hilado, así como también la extrusión y posterior solidificación, por ejemplo en un baño de hilado con frecuencia pueden liberar materiales peligrosos y perjudiciales, por ejemplo disulfuro de carbono y ácido sulfhídrico que es preciso recuperar. Además, estos sistemas comerciales son realmente incapaces de lograr tracciones muy elevadas, por ejemplo mayores de 85 cN/tex.

20 El documento WO 2010/043889 A1 se refiere a la fabricación de fibras usando nanofibrillas de celulosa extraídas de materiales de celulosa tales como pasta de madera, y divulga un método para el hilado de celulosa aniónicamente modificada que comprende las etapas de preparar una suspensión de celulosa neutra o aniónicamente modificada en una fase continua, llevar a cabo el hilado por medio de extrusión de la suspensión de celulosa neutra o aniónica en una zona de separación de aire que comprende al menos una zona caliente para obtener fibras hiladas y posteriormente aislar las fibras hiladas.

Sumario de la invención

30 La presente invención va destinada a un método mejorado para hilar celulosa neutra o aniónicamente modificada. Más específicamente, la invención proporciona un método para hilar celulosa neutra o aniónicamente modificada que comprende las etapas de: (a) preparar una suspensión de celulosa neutra o aniónicamente modificada en una fase continua; (b) someter la suspensión de celulosa neutra o aniónica a una tasa de cizalladura de más de 1000 s⁻¹; (c) llevar a cabo el hilado por medio de extrusión de la suspensión de celulosa neutra o aniónica en una región de separación de aire que comprende al menos una zona caliente para obtener fibras hiladas, (d) someter las fibras hiladas a al menos una etapa de lavado y (e) aislar las fibras hiladas a partir de al menos una etapa de lavado.

40 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "nanofibrilla" o "nanofibrilar" en combinación con celulosa se refiere a celulosa que está de modo sustancialmente completo en forma de nanofibrillas, y que se pueden someter sustancialmente a nanofibrilación al tiempo que contienen cantidades menores pero significativas de una estructura no-nanofibrilar, con la condición de que la celulosa esté en forma nanofibrilar suficiente para conferir las ventajas necesarias para su uso en los métodos de la presente invención. Las nanofibrillas obtenidas a partir de la celulosa aniónicamente modificada se refieren a nanofibrillas de celulosa aniónica o celulosa aniónicamente modificada nanofibrilar. Las nanofibrillas obtenidas a partir de la celulosa neutra hacen referencia a nanofibrillas de celulosa neutra o celulosa neutra nanofibrilar.

50 Las nanofibrillas de celulosa se pueden extraer a partir del material a base de celulosa que contiene nanofibrillas, incluyendo la celulosa hidrolizada o mecánicamente desintegrada obtenida a partir de un linter de algodón, pasta de madera dura o blanda, pasta de madera purificada o similar, excipientes de celulosa disponibles comercialmente, celulosa en forma de polvo, celulosa regenerada, celulosas microcristalinas y de baja cristalinidad. Las fuentes de celulosa preferidas proceden principalmente de pasta de madera. Las fibras de pasta de madera apropiadas incluyen fibras de madera trituradas, fibras de pasta de madera recicladas o secundarias y fibras de pasta de madera blanqueadas y no blanqueadas. Se pueden usar tanto maderas duras como maderas blandas. Los detalles de la selección de las fibras de madera se conocen bien por parte de los expertos en la técnica.

55 En el caso de nanofibrillas con carga aniónica, se pueden obtener fibras de pasta de madera apropiadas a partir de proceso químicos bien conocidos tales como el proceso kraft o el proceso de sulfito, con o sin blanqueo posterior. Las fibras de pasta también se pueden procesar por medio de métodos termomecánicos, quimiatermomecánicos o combinaciones de los mismos. Preferentemente, se obtiene celulosa por medio de formación química de pasta y extracción. Preferentemente, la carga aniónica se proporciona mediante derivatización con grupos apropiados que portan una carga negativa, tal como grupos que contienen azufre (por ejemplo, sulfato, sulfonato, alquilsulfato, alquilsulfonato), carboxilo y carboximetilo, grupos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato, fosfonato), grupos nitro o similares, o combinaciones de los mismos.

65 Estos se caracterizan por tener una forma alargada, presentando una longitud media dentro del intervalo de 15-300 nm, preferentemente dentro del intervalo de 50-200 nm. El espesor medio está preferentemente dentro del intervalo

de 3-300 nm, preferentemente dentro del intervalo de 3-200 nm, más preferentemente dentro del intervalo de 10-100 nm.

En realizaciones específicas, la nanofibrilla de celulosa aniónicamente modificada es una nanofibrilla de celulosa derivatizada con grupos que contienen azufre, tales como nanofibrillas de celulosa sulfatada o sulfonada.

En una realización específica, la celulosa aniónicamente modificada es celulosa derivatizada con azufre, más específicamente una nanofibrilla de celulosa derivatizada con azufre. De este modo, tal y como se usa en la presente memoria, "nanofibrilla de celulosa derivatizada con azufre" se refiere a una nanofibrilla de celulosa que se ha derivatizado con grupos de azufre con carga aniónica por medio de reacción de una nanofibrilla de celulosa con un agente de sulfonación apropiado. Se aprecia que la nanofibrilla de celulosa derivatizada con azufre incluye formas salinas y de ácido libre cuando resulta apropiado. Una nanofibrilla de celulosa derivatizada con azufre se puede producir haciendo reaccionar un agente de sulfatación con un grupo hidroxilo de la nanofibrilla de celulosa para proporcionar un éster de sulfato de acuerdo con los procedimientos de la literatura (véase, por ejemplo Celulose (1998) 5, 19-32 de Dong, Revol and Gray).

El grado de sustitución de los grupos aniónicamente modificados de la nanofibrilla de celulosa debería ser suficientemente bajo para que la nanofibrilla de celulosa derivatizada sea sustancialmente insoluble en el disolvente que está presente en los métodos deseados de la invención.

En realizaciones específicas, la nanofibrilla de celulosa aniónicamente modificada se puede caracterizar por tener un grado medio de sustitución por un grupo aniónico de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 2. En una realización, la nanofibrilla de celulosa modificada tiene un grado medio de sustitución por un grupo aniónico menor de 1,0, preferentemente menor de 0,5, más preferentemente menor de 0,1. Se usó dispersión de luz electroforética (ELS) (en la que las partículas cargadas suspendidas en un medio fluido experimentan migración bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado de forma externa) para caracterizar el nivel de carga superficial y, de este modo, el grado de sustitución (DS) en la superficie de la partícula. La movilidad electroforética (u_e) se define como la relación de velocidad de migración con respecto a la resistencia al campo eléctrico. Un experimento de ELS típico, implica la dilución de una suspensión de nanofibrillas de celulosa hasta un nivel en el que la dispersión a partir de las partículas múltiples sea insignificante. Esto se logra de la forma más apropiada por medio de centrifugación de una muestra grande de la suspensión para separar las partículas del medio líquido y usando el sobrenadante como diluyente. El potencial zeta (ζ) de las partículas se puede obtener a partir de la movilidad electroforética medida usando la aproximación de Smoluchowski (Delgado et al, Pure Appl. Chem., Vol 77(10), 1753-2805, 2005).

De este modo, las nanofibrillas de celulosa modificada de acuerdo con la presente invención normalmente poseen una movilidad electroforética (u_e) dentro del intervalo de $-2 \times 10^{-8} < u_e < -6,5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (dando como resultado, por medio de la aproximación de Smoluchowski, potenciales zeta (ζ) dentro del intervalo $-25 < \zeta < -85 \text{ mV}$ (milivoltios)) como caracterización indirecta del grado de carga de la superficie).

Tal y como se usa en la presente memoria, el "grado medio de sustitución por un grupo aniónico" se refiere al número medio de moles del respectivo grupo aniónico por mol de unidad de glucosa en la nanofibrilla modificada. De este modo, el grado medio de, por ejemplo, sustitución del grupo sulfato se refiere al número medio de moles de grupos sulfato por mol de unidad de glucosa en la nanofibrilla modificada.

El grado de sustitución se puede determinar de acuerdo con métodos conocidos en la técnica (véase por ejemplo Zhang K et al., Cellulose 17: 427-435, 2010 y las referencias citadas en el mismo).

Preferentemente, la suspensión de celulosa aniónicamente modificada (es decir, la suspensión de celulosa aniónica) se prepara en una fase continua, en la que la celulosa aniónicamente modificada es sustancialmente insoluble. La expresión "sustancialmente insoluble" se refiere a un grado de solubilidad tal que no afecte en modo alguno a la estructura nanofibrilar de la celulosa. Se comprende que la solubilidad de la celulosa aniónicamente modificada depende del grado de sustitución con los grupos aniónicamente cargados. La expresión "fase continua" se refiere a un líquido en el que se dispersa la celulosa neutra o aniónicamente cargada, con o sin presencia de aditivos. Los ejemplos de fase continua apropiada incluyen disolventes acuosos, más preferentemente agua. La expresión "disolvente acuoso" se refiere a un disolvente que comprende al menos un 50 %, preferentemente al menos un 80 %, más preferentemente al menos un 90 % y óptimamente de un 95 a un 100 % de agua en peso del disolvente. El disolvente acuoso puede tener un pH de 2 a 10, más preferentemente de 4 a 8 y óptimamente de 5,5 a 7,5 a 20 °C.

Preferentemente, para la etapa de hilado, la suspensión de celulosa aniónicamente modificada se proporciona en un intervalo de concentración de entre un 0,01 % y aproximadamente 100 % (es decir, $< 100 \%$), más específicamente entre aproximadamente un 0,01 % y aproximadamente un 80 %, preferentemente entre aproximadamente un 1,0 % y un 75 %, más preferentemente entre aproximadamente un 1,0 % hasta aproximadamente un 60 %, más preferentemente entre aproximadamente un 5,0 % hasta aproximadamente un 60 %, lo más preferentemente entre aproximadamente un 7,0 % hasta aproximadamente un 60 %.

Si se desea, se pueden añadir aditivos catiónicos a la suspensión de nanofibrillas de celulosa modificadas aniónicamente para proporcionar capacidad de reticulación latente durante la etapa de secado.

En realizaciones específicas, el aditivo catiónico se refiere a una sustancia molecular que porta al menos dos cargas positivas cuando está en disolución en un disolvente prótico, preferentemente en solución acuosa, y en un intervalo de pH concreto. Preferentemente, el aditivo catiónico incluye especies catiónicas orgánicas polivalentes o monovalentes, que incluyen cationes metálicos. La expresión "catión polivalente" se refiere a un catión que tiene una carga de al menos igual a 2 e incluye preferentemente cationes metálicos divalentes tales como cinc, magnesio, manganeso, aluminio, calcio, cobre y similares.

Preferentemente, el aditivo catiónico son especies catiónicas inorgánicas que tienen una carga de preferentemente 2 a 4, tales como cinc, aluminio, calcio y magnesio, más preferentemente cinc y aluminio.

Preferentemente, el agente de formación de complejos catiónico comprende un catión metálico o especies catiónicas inorgánicas a una concentración de 0,1 ppm a 10.000 ppm, más preferentemente de 10 a 5000 ppm.

En el caso de la celulosa neutra, la celulosa neutra es preferentemente una nanofibrilla de celulosa (neutra) aislada por medio del uso de degradación química o mecánica o una combinación de ambas etapas de proceso en el material de celulosa de partida como se ha definido con anterioridad en la presente memoria. En realizaciones específicas, las nanofibrillas de celulosa neutra se pueden obtener mezclando el material de partida a base de celulosa triturado de forma fina como se ha definido anteriormente en la presente memoria con un ácido mineral de derivatización, por ejemplo ácido clorhídrico, sometiendo a ebullición (por ejemplo calentando entre aproximadamente 20 y aproximadamente 100 °C) dicha mezcla durante un período entre 10 minutos y 5 horas. Preferentemente, la concentración de ácido mineral de derivatización está entre un 0,1 y un 90 %, preferentemente de un 10 a un 60 %. La mezcla obtenida se filtra y el material celulósico extraído con o si secado posterior se somete a cizalladura mecánica por ejemplo usando un dispositivo de atrición o molinos de bolas para obtener las nanofibrillas de celulosa neutra.

La nanofibrilla de celulosa neutra se caracteriza por tener una forma alargada, una longitud media dentro del intervalo de 15-300 nm, preferentemente dentro del intervalo de 50-200 nm. El espesor medio está preferentemente dentro del intervalo de 3-300 nm, preferentemente dentro del intervalo de 3-200 nm, más preferentemente dentro del intervalo de 10-100 nm.

Para obtener la suspensión de celulosa neutra, la celulosa neutra puede suspenderse a continuación en un medio fluido que comprende un agente de suspensión y una fase continua (como se ha definido anteriormente en la presente memoria). Un agente de suspensión apropiado puede ser goma natural (por ejemplo, goma arábica, goma de tragacanto, goma guar, goma de algarrobo, carragenina), una pectina, un alginato, un derivado de celulosa (por ejemplo, hidroxipropilmetilcelulosa, metil celulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa), preferentemente metil celulosa (tal como metil celulosa proporcionada por Dow Wolff Cellulosics con el nombre Methocel). Una fase continua apropiada se puede escoger entre disolventes acuosos, por ejemplo, agua, o disolventes orgánicos, por ejemplo cloruro de metileno, metanol, propanol y sulfóxido de dimetilo y similares.

Las etapas de proceso adicionales opcionales incluyen, por ejemplo, purificación y concentración de las fibras obtenidas a partir de celulosa neutra o aniónicamente modificada de acuerdo con los métodos de la invención. De este modo, en una realización, los métodos de la invención comprenden además una etapa de purificación tal como una diafiltración (por ejemplo, usando el equipo proporcionado por Memcon of South Africa usando membranas cerámicas proporcionadas por Atech Innovations de Alemania) que hace referencia a cualquier técnica en la cual las moléculas de disolvente y soluto pequeñas presentes en una suspensión se retiran por medio de ultrafiltración y se sustituyen por moléculas de disolvente y soluto diferentes. Se puede usar la diafiltración para modificar el pH, la fuerza iónica, la composición de sal, la composición de tampón u otras propiedades de la suspensión de fibras. A menos que se especifique lo contrario, el término diafiltración engloba técnicas tanto continuas como discontinuas. En otra realización, los métodos de la invención además comprenden una etapa de concentración en la que los sólidos en porcentaje en el disolvente aumentan. Las etapas de concentración se pueden llevar a cabo usando, por ejemplo, un dispositivo de extrusión de husillo gemelar equipado con una o más etapas de extracción de vacío, un dispositivo de formación de compuestos LIST equipado con extracción de vacío y un dispositivo de extrusión de película BUSS etc.

La expresión "alta cizalladura", tal y como se usa en la presente memoria, significa una tasa de cizalladura de más de aproximadamente 1000 s⁻¹, preferentemente más de 10.000 s⁻¹, más preferentemente más de 20.000 s⁻¹, lo más preferentemente más de 100.000 s⁻¹, hasta aproximadamente 10⁶ s⁻¹ (al contrario que los procesos de baja cizalladura tal como las homogeneizaciones). Esta etapa permite la ruptura de la fase alineada (es decir, la fase nemática quiral) y esto va seguido inmediatamente de un campo de flujo extensional, es decir, la etapa de hilado, con el fin de evitar el re-alineamiento de las nanofibrillas para dar lugar de nuevo a una fase alineada. De este modo, en una realización, esta etapa se encuentra ubicada inmediatamente antes de la etapa de hilado. En una realización adicional, se coloca cerca de la hilera y después de todas las etapas de concentración y purificación. Las condiciones de alta cizalladura necesarias se obtienen usando, por ejemplo, una serie de una o más placas de metal

sinterizado con tamaños de poro de 1 a 50 μm , preferentemente de 5 a 25 μm . Si se prefiere, se puede usar una mezcla de placas de tamaño de poro en una configuración apilada. Alternativamente, se puede usar un dispositivo de regulación tal como una boquilla cero que tenga un orificio de 10 a 1000 μm de diámetro, más preferentemente de 20 a 200 μm .

5 Inmediatamente antes de la extrusión, se calienta la suspensión de celulosa neutra o aniónica para contribuir a la retirada de agua en las zonas de secado. La temperatura del gel a medida que penetra en la hilera es preferentemente de 25 a 99 °C, más preferentemente de 70 a 95 °C.

10 El hilado se lleva a cabo mediante extrusión de la suspensión de celulosa neutra o aniónica a través de una hilera al interior de una zona de secado caliente. La hilera tiene preferentemente tamaños de orificio dentro del intervalo de 40 a 250 μm , preferentemente de 60 a 120 μm . Normalmente, las hileras pueden tener entre 1 y 50.000 orificios. Se somete a extrusión la suspensión de celulosa neutra o aniónica en el interior de una zona de separación de aire que comprende una o más de estas zonas de secado calientes, estando preferentemente la temperatura en estas zonas
15 dentro del intervalo de 75 a 600 °C, más preferentemente dentro del intervalo de 100 a 500 °C. En realizaciones específicas, se emplea una relación de extracción tan grande como de 1 a 300 %, pero preferentemente de 1 a 9 % (para evitar el movimiento lateral de los filamentos en la zona de secado).

En otras realizaciones, se puede aplicar una etapa de extracción de aire y/o soplado con cuchilla de aire al interior de una o más de las zonas de secado calientes definidas anteriormente para contribuir a la retirada de agua. El aire que se sopla sobre las fibras de secado es preferentemente aire caliente y completamente deshumificado, preferentemente a temperaturas por encima de 100 °C, preferentemente entre 100 y 600 °C, y con un contenido de agua menor de 50 g/l de aire, más preferentemente menor de 5 g/l, lo más preferentemente entre 0,01 y 5 g/l. En realizaciones adicionales, las fibras procedentes de celulosa bien neutra o bien aniómicamente modificada se someten a una o más etapas de lavado tras el secado para retirar las sales residuales y/o la fase continua, etc,
25 usadas para crear la suspensión.

Normalmente, una o más etapas de lavado incluyen el uso de un rodillo de presión a la salida de las zonas de secado que transporta la fibra a través de una serie de etapas de lavado con agua caliente hasta que se retiran los residuos no celulósicos hasta niveles aceptables.
30

En realizaciones adicionales, se puede incorporar una etapa opcional de lavado con ácido o una etapa opcional de lavado con álcali o una etapa opcional de tratamiento con vapor para contribuir a la retirada de los residuos.

35 Preferentemente, la temperatura de las etapas de lavado está entre 15 y 98 °C, más preferentemente entre 70 y 90 °C. Normalmente, se mantiene la tensión suficiente en las etapas de lavado para evitar el sangrado excesivo sustancial de los filamentos en el baño de hilado.

En una realización adicional, la fibra obtenida se seca de manera normal como se conoce en la técnica, por ejemplo, usando un dispositivo de secado en tambor caliente, un dispositivo de secado en cinta transportadora, dispositivos de calentamiento de infrarrojos y similares. Normalmente se puede aplicar tensión durante este proceso.
40

El término "tensión" tal y como se usa en la presente memoria se aplica tanto a la tensión aplicada durante una o más etapas de secado y lavado de los métodos de la presente invención, y se mantiene normalmente en 0,05 a 0,35, preferentemente en 0,05 a 0,25 gramos por denier (es decir, de 0,45 a 3,15, preferentemente de 0,45 a 2,25 gramos por tex, respectivamente).
45

En realizaciones adicionales, la fibra seca se puede recoger sobre cestas o bobinas y se puede lavar fuera de la línea de una forma normal utilizada en la industria textil de fibras celulósicas.
50

Descripción detallada de la invención

La invención se ilustra a continuación y se refuerza por medio de ejemplos específicos. No obstante, estos ejemplos no se usan o interpretan para limitar el alcance de la invención, como se ha detallado anteriormente y como se define en las reivindicaciones adjuntas.
55

Métodos: La movilidad electroforética de las nanofibrillas obtenidas en forma de dispersión acuosa tras la purificación posible por medio de las rutas descritas anteriormente se mide usando un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments Ltd., a 20 °C. En primer lugar, se miden el pH y la conductividad de la muestra. A continuación,
60 se centrifuga una alícuota de 20 ml de esta dispersión acuosa durante 14 horas a 10000 rpm con el fin de aislar el medio continuo para su uso como diluyente. Al sobrenadante reservado, se añade una pequeña alícuota de la muestra original ($\approx$ 0,1 ml) y se homogeneiza por completo el sistema por medio de una sonda de ultrasonidos. A continuación, se vuelven a comprobar el pH y la conductividad para verificar que se ha mantenido el entorno iónico en dilución. La muestra diluida se inyecta posteriormente en una celda de electroforesis con tubo de poliestireno con forma de U de acuerdo con las instrucciones del proveedor del instrumento y se permite alcanzar el equilibrio térmico dentro del instrumento. Durante la recogida de datos, se promedian cinco operaciones que comprenden
65

cinco sub-operaciones cada una, y se presentan los valores de movilidad electroforética media y potencial zeta (estimado como se ha mostrado anteriormente usando la aproximación de Smoluchowski).

Ejemplo 1

5 Se calentó una suspensión de nanofibrillas de celulosa, derivatizada para portar carga negativa, a 90 °C y se sometió a extrusión a través de pila de placas metálicas sinterizadas porosas que comprendían una placa de tamaño de poro de 25 µm, a continuación una placa de tamaño de poro de 5 µm seguido de una tercera placa de tamaño de poro de 25 µm más próxima a la hilera. A continuación, se somete la suspensión de nanofibrillas de celulosa
10 aniónicamente modificadas a extrusión a través de la hilera con un diámetro de salida de 80 µm en el interior de la primera zona de separación de aire que mide 80 cm de longitud y se calienta a 400 °C. Se aplicó una relación de extracción de 5 % para evitar el movimiento de las nanofibrillas. Al final de esta zona, se colocó un tubo circular perforado para ajustarse alrededor de los filamentos e insuflar aire a 200 °C y 2 g/l de agua a 2 m/s y un ángulo descendente de 45 grados desde la perpendicular hacia los filamentos, a medida que pasan desde la parte superior a la parte inferior a través de este dispositivo. Se calienta la segunda zona de secado a 250 °C y tiene una longitud de 100 cm, al final de los cuales se recoge la fibra seca a través de un rodillo de presión y se transporta al interior de un sistema de baño de lavado que comprende tres baños separados por rodillos de salida de trébol. Se mantuvo el agua de lavado a 95 °C. Tras el lavado, las fibras se volvieron a secar como se conoce a partir de la técnica anterior (tal como mediante el uso de un secador de tambor caliente, secador de cinta transportadora, calentadores de infrarrojos y similares). La fibra resultante tuvo una tenacidad de al menos 100 cN/tex.
20

Ejemplo 2

25 Se suspendieron nanofibrillas de celulosa sometidas a extracción usando ácido clorhídrico seguido de trituración mecánica con una mezcla de una solución al 2 % de calidad Dow Wolff Methocel que tenía un peso molecular medio expresado en número de 220.000 y una viscosidad de disolución de 75.000 mP·s (medido como disolución al 2 % a 20 °C usando un viscosímetro de Ubbelohde). El contenido de sólidos de la celulosa fue de un 25 % en peso/peso. La suspensión de nanofibrillas neutra a 30 °C se sometió a extrusión a través de una boquilla cero con un diámetro de orificio de 100 µm y a continuación directamente en el interior de una hilera con un diámetro de salida de 80 µm
30 en una zona de secado caliente de 50 cm de longitud a 200 °C. Una segunda zona de secado estaba justamente debajo de la primera, que se calentó a 250 °C y tenía una longitud de 100 cm, al final de la cual se recogieron las fibras secas a través de un rodillo de presión y se transportaron al interior de un sistema de baño de lavado que comprendía tres etapas separadas por rodillos de salida de trébol. Se mantuvo el agua de lavado a 95 °C. Tras el lavado, se volvieron a secar las fibras de forma normal (como se ha indicado anteriormente en la presente memoria).
35

Ejemplo 3

40 Se creó una suspensión de nanofibrillas de celulosa aniónica siguiendo el método explicado en Cellulose (1998) 5, 10-32. Se purificó y se concentró parcialmente usando una unidad de diafiltración de Memcon y una membrana cerámica de Atech Innovation. Se concentró posteriormente la suspensión hasta un contenido de sólidos de un 30 % en peso/peso de celulosa en un disolvente acuoso. Durante los procesos de concentración se añadieron 100 ppm de sulfato de cinc (sobre celulosa) con mezcla. Se sometió a extrusión la suspensión concentrada de nanofibrillas de celulosa calentada a 90 °C, por medio de un dispositivo de alta cizalladura conectado directamente a una hilera con un diámetro de salida de 100 µm. El resto del proceso de hilado se llevó a cabo como se define en el ejemplo 1 (véase anteriormente).
45

REIVINDICACIONES

1. Método de hilado de celulosa neutra o aniónicamente modificada que comprende las etapas de: (a) preparar una suspensión de celulosa neutra o aniónica a partir de la celulosa neutra o aniónicamente modificada en una fase continua; (b) someter la suspensión de celulosa neutra o aniónica a una tasa de cizalladura de más de 1000 s^{-1} ; (c) llevar a cabo el hilado por medio de extrusión de la suspensión de celulosa neutra o aniónica al interior de una zona de separación de aire que comprende al menos una zona caliente para obtener fibras hiladas, (d) someter las fibras hiladas a al menos una etapa de lavado y (e) aislar las fibras hiladas a partir de al menos una de las etapas de lavado.
2. Método de la reivindicación 1, en el que la celulosa neutra o aniónicamente modificada está sustancialmente en forma de nanofibrillas de celulosa neutra o aniónica.
3. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanofibrillas de celulosa aniónica se obtienen a partir de una nanofibrilla que contiene material a base de celulosa usando procesos químicos, termomecánicos, quimio-termomecánicos o combinaciones de los mismos, preferentemente por medio de formación química de pasta y extracción.
4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las nanofibrillas de celulosa neutra se obtienen por medio de (i) mezcla de nanofibrilla finamente triturada que contiene material a base de celulosa, con un ácido mineral que no es de derivatización para obtener una mezcla, (ii) filtrar dicha mezcla para obtener un material celulósico intermedio y (iii) someter dicho material celulósico a cizalladura mecánica para obtener las nanofibrillas de celulosa neutra.
5. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la celulosa aniónicamente modificada se sustituye con grupos que portan una carga negativa, tales como grupos que contienen azufre (por ejemplo, sulfato, sulfonato, alquilsulfato, alquilsulfonato), grupos carboxilo, grupos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato, fosfonato), grupos nitro o similares, o combinaciones de los mismos.
6. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la celulosa aniónicamente modificada tiene un grado de sustitución menor de 0,5.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión de celulosa aniónica se obtiene suspendiendo la celulosa aniónicamente modificada en una fase continua en la que la celulosa aniónicamente modificada es sustancialmente insoluble.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión de celulosa neutra se obtiene suspendiendo la celulosa neutra en un medio fluido que comprende un agente de suspensión y una fase continua.
9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que al menos una zona de secado caliente tiene una temperatura dentro del intervalo de $75\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$.
10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica una relación de extracción del 1-9 %.
11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fibras hiladas obtenidas en la etapa (c) se someten a una etapa de soplado con cuchilla de aire y/o a una extracción de aire.