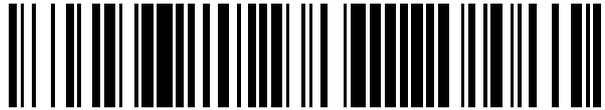


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 637**

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 5/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2012 PCT/EP2012/053989**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12120074**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2012 E 12707354 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2683859**

54 Título: **Método para hilado de celulosa aniómicamente modificada**

30 Prioridad:

08.03.2011 EP 11157314

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GRAVESON, IAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 651 637 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 de celulosa aniónicamente modificada

5 **Campo de la invención**

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

10 **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
 15 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 US 3 357 845 A divulga un método para hilado de suspensiones de celulosa que comprende las
 etapas de primero preparar una suspensión de agregados de celulosa en un medio acuoso, llevar a cabo el hilado
 por medio de extrusión de la suspensión de celulosa a través de una hilera en un baño de hilado que comprende un
 agente de formación de complejos catiónico y aislar las fibras hiladas a partir del baño de hilado.

25 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 aniónicamente modificada en una
 fase continua, llevar a cabo el hilado por medio de extrusión de la suspensión de celulosa aniónica en una zona de
 30 separación de aire que comprende al menos una zona caliente para obtener fibras hiladas y posteriormente aislar
 las fibras hiladas.

35 **Sumario de la invención**

35 La presente invención va destinada a un método mejorado para hilar celulosa aniónicamente modificada. Más
 específicamente, la invención proporciona un método para hilar celulosa aniónicamente modificada que comprende
 las etapas de: (a) preparar una suspensión de celulosa aniónicamente modificada en una fase continua; (b) someter
 la suspensión 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 a través de un hilera en el interior de un baño de hilado que comprende un agente catiónico
 40 de formación de complejos y (e) aislar las fibras hiladas a partir de del baño de hilado.

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

45 La celulosa aniónicamente modificada se usa preferentemente en forma de nanofibrillas. Estas se caracterizan por
 tener una forma alargada, presentar 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. Tal y
 como se usa en la presente memoria, el término "nanofibrilla" o "nanofibrilar" en combinación con celulosa se refiere
 50 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.

55 Las nanofibrillas de celulosa se pueden extraer a partir del material basado en 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
 60 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. Las fibras de pasta
 de madera apropiadas para su uso en la presente invención se pueden obtener a partir de procesos químicos
 conocidos tales el proceso kraft o el proceso de sulfito, con o sin blanqueo posterior. Las fibras de pasta también se
 65 pueden procesar por medio de métodos termomecánicos, quimiotermodomecánicos 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, grupos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato, fosfonato), grupos nitro o similares, o combinaciones de los mismos.

5 En una realización específica preferida adicional, la celulosa aniómicamente modificada es celulosa derivatizada con azufre, más específicamente nanofibrillas 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 sulfatación apropiado. Se aprecia que la nanofibrilla de celulosa derivatizada con azufre incluye formas
10 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 de celulosa acuerdo con los procedimientos de la bibliografía (véase, por ejemplo *Celulose* (1998) 5, 19-32 de Dong, Revol and Gray).

15 Las etapas de proceso adicionales opcionales incluyen por ejemplo la purificación y concentración de las fibras obtenidas de acuerdo con los métodos de la invención. De este modo, en una realización, los métodos de la invención además comprenden una etapa de purificación, tal como diafiltración (por ejemplo, usando el equipo proporcionado por Memcon of South Africa, usando membranas cerámicas proporcionadas por Atech Innovations of Germany) que se refiere a cualquier técnica en la que el disolvente y pequeñas cantidades de soluto presentes en una suspensión de las fibras se retiran por medio de ultrafiltración y se sustituyen con diferentes moléculas de disolvente y soluto. La diafiltración se puede usar para modificar el pH, la fuerza iónica, la composición de sal, la composición de tampón u otras propiedades de la suspensión de las 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 el porcentaje de sólidos en el disolvente
20 aumenta. 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 a vacío, un dispositivo de formación de compuestos LIST equipado con extracción de vacío, un dispositivo de extrusión de película BUSS, etc.

El grado de sustitución de los grupos aniómicamente modificados de la nanofibrilla de celulosa debería ser
30 suficientemente bajo para que la nanofibrilla de celulosa derivatizada sea sustancialmente insoluble en la fase continua que está presente en los métodos deseados de la invención.

En realizaciones específicas, la nanofibrilla de celulosa aniómicamente modificada de la invención se puede caracterizar por tener un grado medio de sustitución por un grupo aniónico de aproximadamente 0,001 a
35 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
40 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
45 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
50 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
55 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
60 Zhang K et al., *Cellulose* 17: 427-435, 2010 y las referencias citadas en el mismo).

Preferentemente, la suspensión de celulosa aniómicamente modificada se prepara en una fase continua, en la que la celulosa aniómicamente 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
65 que la solubilidad de la celulosa aniómicamente modificada depende del grado de sustitución con los grupos aniómicamente cargados. La expresión "fase continua" se refiere a un líquido en el que se dispersa la celulosa

- 5 aniónicamente cargada, con o sin presencia de aditivos. Los ejemplos de fase continua apropiada incluyen disolventes acuosos, alcoholes, éteres, cetonas, preferentemente 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.
- 10 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 %.
- 15 Si se desea, se pueden añadir aditivos catiónicos a la suspensión de nanofibrillas de celulosa modificadas aniónicamente para proporcionar capacidad de reticulación latente durante las etapas de extrusión y extracción en el baño de hilado húmedo.
- 20 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 10^6 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 del sometimiento de las nanofibrillas de celulosa libres a 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 mm, preferentemente de 5 a 25 mm. 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 mm de diámetro, más preferentemente de 20 a 200 mm.
- 25 La expresión "agente catiónico de formación de complejos", tal y como se usa en la presente memoria se refiere a una sustancia molecular que transporta al menos dos cargas positivas cuando está en disolución en un disolvente prótico, preferentemente en una solución acuosa y en un intervalo de pH concreto. Preferentemente, el agente catiónico de formación de complejos incluye especies catiónicas orgánicas monovalentes o polivalentes, que incluyen cationes metálicos.
- 30 La expresión "catión polivalente" se refiere a un catión que tiene una carga de al menos igual a 2.
- 35 Los ejemplos de cationes metálicos polivalentes incluyen preferentemente cationes de metal divalente tal como cinc, magnesio, manganeso, aluminio, calcio, cobre y similares.
- 40 Preferentemente, el agente catiónico de formación de complejos es una especie catiónica inorgánica que tiene una carga de preferentemente 2 a 4, tal como cinc, aluminio, calcio y magnesio, más preferentemente cinc y aluminio.
- 45 Preferentemente, el agente catiónico de formación de complejos 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. Este intervalo aplica a la concentración que se puede añadir a la suspensión de nanofibrillas de celulosa aniónicamente modificada antes de la extrusión y también a la concentración en el baño de hilado igualmente al aditivo catiónico que se puede incluir en ambas ubicaciones.
- 50 El hilado se lleva a cabo mediante extrusión de la suspensión de celulosa aniónica a través de una hilera al interior de un baño de hilado. La hilera es preferentemente una hilera sumergida (hilado en húmedo por chorro húmedo) o una hilera suspendida por encima de la superficie del baño de hilado (hilado en húmedo por chorro seco) con tamaños de orificio dentro del intervalo de 40 a 250 mm, preferentemente de 60 a 120 mm. Normalmente, las hileras pueden tener entre 1 y 50.000 orificios. La suspensión de celulosa aniónicamente modificada se somete a extrusión en un baño de hilado que comprende un agente catiónico de formación de complejos.
- 55 Preferentemente, el baño de hilado es un baño acuoso que opcionalmente comprende de forma adicional uno o más modificadores de presión osmótica y/o reactivo alcalino. El modificador de presión osmótica puede ser sulfato de sodio o similar es preferentemente hasta 340 g/l, preferentemente dentro del intervalo de 100 a 400 g/l.
- 60 El reactivo alcalino puede estar al menos un hidróxido de sodio, un óxido o hidróxido de un metal alcalino o metal alcalino térreo, un silicato alcalino, un carbonato alcalino, una amina, hidróxido de amonio, hidróxido de tetrametil amonio o combinaciones de los mismos.
- 65

El pH del baño de hilado puede ajustarse preferentemente a un intervalo de pH 5 a pH 13, preferentemente de pH 7 a 12.

5 La temperatura del baño de hilado está preferentemente entre 15 y 80 °C, más preferentemente 20 y 60 °C. El tiempo de residencia de la suspensión de celulosa aniómicamente cargada sometida a extrusión en el baño de hilado está preferentemente entre 0,1 y 30 segundos, preferentemente de 1 a 5 segundos. Se mantiene la tensión suficiente en el baño de hilado para evitar el sangrado sustancial de los filamentos en el baño de hilado.

10 Las fibras se forman en el paso del baño de hilado, por medio de una configuración de rodillo diseñada para evitar el deslizamiento, en el interior de un baño de estirado que comprende agua y un reactivo alcalino como se ha definido con anterioridad. El pH del baño de estirado está preferentemente en el intervalo de pH 3 a pH 13, preferentemente pH 7-10. Dicho baño de estiramiento se mantiene a una temperatura de 40 a 100 °C, preferentemente de 75 a 98 °C. El estiramiento se aplica para alinear la fibra y reducir el decitex medido (también dtex, que es la masa en gramos por 10.000 metros). Es posible un estiramiento de 10 a 1000 % pero, preferentemente se usa de 30 a 500 %.

15 Las fibras salen del baño de estiramiento por medio de una configuración de rodillos diseñada para evitar la transmisión de tensión entre los baños al interior de un baño de lavado que comprende agua a una temperatura de 90 a 100 °C. Se puede añadir un reactivo alcalino como se ha definido anteriormente para completar el proceso de lavado para mantener un pH de preferentemente 7 a 9.

20 La fibra obtenida se seca posteriormente de forma usual como se sabe en la técnica (tal como mediante el uso de un secador de tambor caliente, secador de cinta transportadora, dispositivos de calentamiento de infra-rojos y similares). Se puede aplicar tensión durante este proceso. Las tensiones durante las etapas de secado de la presente invención se mantienen normalmente en 0,5 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).

Descripción detallada de la invención

30 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.

35 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, 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 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

50 Se calentó una suspensión de nanofibrillas de celulosa, derivatizada para portar carga negativa, se sometió a extrusión a través de pila de placas metálicas sinterizadas porosas que comprendían una placa de tamaño de poro de 25 mm, a continuación una placa de tamaño de poro de 10 mm seguido de una tercera placa de tamaño de poro de 25 mm más próxima a la hilera. A continuación, se somete la suspensión de nanofibrillas de celulosa aniómicamente modificadas a extrusión a través de la hilera con un diámetro de salida de 80 mm en el interior de un baño de hilado que comprende 280 g/l de sulfato de sodio y 1000 ppm de sulfato de cinc. La fibra formada permanece en contacto con las soluciones de baño de hilado durante 2 segundos y a continuación se mueve por medio de una configuración de rodillo de hojas con forma de trébol al interior de un segundo baño que contiene agua a 98 °C, en el que se aplica estiramiento total de 200 %. La fibra a continuación se mueve a través de una segunda configuración de hoja en forma de trébol en un tercer baño que contiene agua a 98 °C para el lavado final y a continuación se retira del baño y se seca a temperatura elevada como se sabe en la técnica anterior (tal como usando un dispositivo de secado caliente, dispositivo de secado de cinta transportadora y dispositivos de calentamiento de infra-rojos y similares).

Ejemplo 2

65 Se somete a extrusión una suspensión de nanofibrillas de celulosa, derivatizada para llevar a cabo una carga negativa, a través de una boquilla cero con un diámetro de orificio de 100 mm y después directamente en una hilera con un diámetro de salida de 80 mm en un baño de hilado que comprenden 1500 ppm de sulfato de cinc. La fibra

5 formada sigue en contacto con las soluciones del baño de hilado durante 3 segundos y a continuación se mueve por medio de una configuración de rodillo con hojas en forma de trébol al interior de un segundo baño que contiene agua y un álcali a 98 °C y pH 8,5 donde se aplica estiramiento. Se aplica un total de estiramiento de 100 %. La fibra a continuación se retira por medio de una segunda configuración con hojas en forma de trébol en un tercer baño que contiene agua a 98 °C para el lavado final y a continuación se retira del baño y se seca de forma normal a temperatura elevada (como se ha indicado con anterioridad).

Ejemplo 3

10 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
15 celulosa por medio de un dispositivo de alta cizalladura conectado directamente a una hilera con un diámetro de salida de 100 mm. El resto del proceso de hilado se llevó a cabo como se define en el ejemplo 1 (véase anteriormente).

Ejemplo 4

20 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 pero el pH únicamente se corrige dando como resultado un gel
25 de hilado a pH 3. Este gel se somete a extrusión a través de una hilera con un diámetro de salida de 80 mm en el interior de un baño de hilado que comprende hidróxido de sodio diluido y 100 ppm de sulfato de cinc. La fibra formada sigue en contacto con las soluciones del baño de hilado durante 2 segundos y a continuación se mueve por medio de una configuración de rodillo con hojas en forma de trébol en un segundo baño que contiene ácido diluido a 98 ° C, donde se aplica estiramiento. Se aplica un total de 200 % de estiramiento. La fibra se mueve a continuación
30 por medio de una segunda configuración de hojas en forma de trébol al interior de un tercer baño que contiene agua a 98 °C para el lavado final y a continuación se retira del baño y se seca a temperatura elevada de forma normal (como se ha indicado con anterioridad en la presente memoria).

Ejemplo 5

35 Se suspenden nanofibrillas de celulosa, derivatizadas para transportar carga negativa, en una solución al 2 % en peso/peso de metil celulosa (de Dow Wolff) y se homogeneizó para dar una dispersión uniforme. La suspensión de nanofibrillas se somete a extrusión a través de una boquilla cero con un diámetro de orificio de 100 mm y posteriormente de forma directa al interior de una hilera con un diámetro de salida de 80 mm montado verticalmente
40 sobre un baño de hilado (usando el método de hilado en húmedo/hilera en seco bien documentado). El baño de hilado comprende agua a 95 °C. La fibra forma gel inmediatamente al entrar en contacto con el agua caliente y se extrae mediante una configuración de rodillos con hojas con forma de trébol en 25 % de la longitud. Esta fibra pasa a continuación a un segundo baño que contiene agua a 98 °C en el que se aplica un estiramiento adicional de 100 %. La fibra se mueve a continuación por medio de una segunda configuración de hojas con forma de trébol al interior de
45 un tercer baño que contiene etanol anhidro y a continuación se mueve a partir del baño y se seca al aire a 50 °C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de hilado de celulosa aniónicamente modificada que comprende las etapas de: (a) preparar una suspensión de celulosa aniónicamente modificada en una fase continua; (b) someter la suspensión de celulosa 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 a través de una hilera en el interior de un baño de hilado que comprende un agente catiónico de formación de complejos y (d) aislar las fibras hiladas a partir del baño de hilado.
- 10 2. Método de la reivindicación 1, en el que la celulosa aniónicamente modificada es una celulosa sustancialmente nanofibrilar.
- 15 3. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha celulosa se obtiene a partir de nanofibrillas que contienen material a base de celulosa, incluyendo celulosa hidrolizada o mecánicamente desintegrada obtenida a partir de línter de algodón, pulpa de celulosa dura o blanda, pulpa de celulosa purificada o similar, excipientes de celulosa comerciales, celulosa regenerada, celulosas microcristalinas y de baja cristalinidad.
- 20 4. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase continua es un disolvente acuoso, preferentemente un disolvente acuoso con un contenido de agua de al menos un 95 % en peso, preferentemente al menos un 98 % en peso.
- 25 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.
- 30 6. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la celulosa aniónicamente modificada tiene un grado de sustitución menor de 0,5.
- 35 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente catiónico de formación de complejos está seleccionado entre cationes de metal divalente tales como cinc, magnesio, manganeso, aluminio, calcio, cobre y similares, más preferentemente cinc y aluminio.
- 40 8. Método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración del agente catiónico de formación de complejos en el baño de hilado está dentro del intervalo de 0,1 a 10000 ppm.
9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el baño de hilado está a una temperatura dentro del intervalo de 15 a 80 °C.
10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la suspensión de celulosa está a una temperatura dentro del intervalo de 10 a 95 °C, preferentemente dentro del intervalo de 20 a 50 °C.