

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 986 821**

(51) Int. Cl.:

D01D 5/06 (2006.01)
D01F 6/18 (2006.01)
D01F 9/22 (2006.01)
D01F 6/38 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.02.2016 PCT/US2016/017940**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16144488**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2016 E 16715137 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 3268516**

(54) Título: **Fabricación de fibras de carbono de módulo intermedio**

(30) Prioridad:

12.03.2015 US 201562132137 P

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

12.11.2024

(73) Titular/es:

**CYTEC INDUSTRIES INC. (100.0%)
504 Carnegie Center
Princeton, NJ 08540, US**

(72) Inventor/es:

**COOK, JOHN, DESMOND;
TAYLOR, THOMAS;
DESHPANDE, GIRISH, VISHNUKANT;
TANG, LONGGUI;
MEECE, BARRY, DEWAYNE;
CRAWFORD, SUZANNE;
CHIU, SHAO, C.;
HARMON, BILLY, D. y
THOMAS, ALAN**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 986 821 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

Fabricación de fibras de carbono de módulo intermedio

- 5 Esta solicitud de patente reivindica prioridad sobre la solicitud en tramitación serie 62/132137 presentada el 12 de marzo de 2015.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

- 10 La presente divulgación se refiere en general a fibras de carbono que tienen alta resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, así como a un procedimiento para la fabricación de fibras de carbono de este tipo.

Las fibras de carbono se han utilizado en una amplia diversidad de aplicaciones debido a sus propiedades deseables, tales como alta resistencia y rigidez, alta resistencia química y baja expansión térmica. Por ejemplo, las fibras de carbono se pueden formar en una pieza estructural que combine alta resistencia y alta rigidez, al tiempo que tenga un peso significativamente más ligero que un componente metálico de propiedades equivalentes. Cada vez más, las fibras de carbono se utilizan como componentes estructurales en materiales compuestos para aplicaciones aeroespaciales y automotrices, entre otras. En particular, se han desarrollado materiales compuestos en los que las fibras de carbono sirven como material de refuerzo en una matriz de resina o cerámica.

20 Con el fin de satisfacer las rigurosas demandas de las diversas industrias, particularmente la aeroespacial, es necesario desarrollar continuamente nuevas fibras de carbono que tengan una alta resistencia a la tracción (5516 MPa (800 ksi) o mayor) y un alto módulo de elasticidad (275,8 GPa (40 Msí) o mayor), además de no presentar defectos superficiales ni defectos internos. Las fibras de carbono que tienen individualmente un módulo y una resistencia a la tracción más altos se pueden utilizar en menos cantidades que las fibras de carbono de menor resistencia y aun así alcanzan la misma resistencia total para una pieza compuesta reforzada con fibras de carbono determinada. Como resultado, la pieza compuesta que contiene las fibras de carbono pesa menos. Una disminución del peso estructural es importante para las industrias aeroespacial y automovilística porque aumenta la eficiencia del combustible y/o la capacidad de carga de la aeronave o del automóvil que incorpora una pieza compuesta de este tipo. El documento US 2012/0088104 describe una fibra hinchada, un haz de fibras precursoras y un haz de fibras estabilizadas para su uso en la producción de los mismos. El documento CN 102 766 989 describe fibras de carbono basadas en poliacrilonitrilo que tienen una resistencia a la tracción de 4,2-6,0 GPa y un módulo de tracción de 260-310 GPa. El documento US 2013/101494 describe la producción de fibras de carbono a partir de fibras de polímero y copolímero poliacrílico en la que se utiliza un agente engrasante.

35 Las fibras de carbono a base de acrilonitrilo se producen generalmente mediante una serie de pasos o etapas de fabricación. El monómero de acrilonitrilo se polimeriza primero mezclándolo con uno o más co-monómeros (p. ej., ácido itacónico, ácido metacrílico, acrilato de metilo y/o metacrilato de metilo) y haciendo reaccionar la mezcla con un catalizador en un proceso de polimerización en solución o suspensión convencional para formar una solución de polímero de poliacrilonitrilo (PAN) ("material dopado" de hilado). El PAN es actualmente el precursor más utilizado para las fibras de carbono.

40 Una vez polimerizada, la solución PAN se hila en fibras precursoras (acrílicas) utilizando uno de varios métodos diferentes. En un método (hilatura en seco), la solución calentada se bombea (filtra) a través de pequeños orificios de una hilera hacia una torre o cámara de gas inerte calentado donde el disolvente se evapora, dejando una fibra sólida.

45 En otro método (hilatura en húmedo), la solución de polímero calentada ("material dopado de hilado") se bombea a través de pequeños orificios de una hilera hacia un baño de coagulación en donde material dopado de hilado se coagula y solidifica en fibras. La hilatura en húmedo se puede dividir, además, en uno de los procesos menores de (1) hilatura por chorro húmedo, en el que la hilera se sumerge en el baño de coagulación; (2) hilatura con hueco de aire o por chorro seco, en el que los chorros de polímero salen de la hilera y pasan a través de un pequeño hueco de aire (típicamente de 2-10 mm) antes de entrar en contacto con el baño de coagulación; y (3) hilatura de gel, en la que se induce térmicamente al material dopado a un cambio de fase de una solución fluida a una red de gel. Tanto en el método de hilatura en seco como en el hilatura en húmedo, la fibra se lava y estira posteriormente a través de una serie de uno o más baños.

50 Después de hilar y estirar las fibras precursoras y antes de carbonizarlas, es necesario alterar químicamente las fibras para convertir su disposición molecular lineal en una estructura de escalera molecular térmicamente más estable. Esto se logra calentando las fibras en aire a aproximadamente 200-300 °C (aproximadamente 390-590 °F) durante aproximadamente 30-120 minutos. Esto hace que las fibras recojan moléculas de oxígeno del aire y reorganicen su patrón de enlaces atómicos. Esta etapa de oxidación o estabilización térmica puede ocurrir mediante una diversidad de procesos, tales como hacer pasar las fibras a través de una serie de cámaras calentadas o hacer pasar las fibras sobre rodillos calientes.

55 Despues de la oxidación, las fibras precursoras estabilizadas se calientan (carbonizan) a una temperatura máxima de aproximadamente 1000-3000 °C (aproximadamente 1800-5500 °F) durante varios minutos en uno o dos hornos llenos

- de una mezcla de gases libre de oxígeno. A medida que las fibras se calientan, comienzan a perder sus átomos distintos de carbono en forma de diversos gases, tales como vapor de agua, cianuro de hidrógeno, amoníaco, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno. A medida que se expulsan los átomos que no son de carbono, los átomos de carbono restantes forman cristales de carbono estrechamente unidos que están alineados paralelos al eje largo de la fibra.
- Las fibras de carbono resultantes tienen una superficie que no se une bien a los epoxis y otros materiales utilizados en materiales compuestos. Para dar a las fibras mejores propiedades de unión, su superficie se oxida ligeramente. La adición de átomos de oxígeno a la superficie proporciona mejores propiedades de enlace químico y también elimina cristalitos débilmente unidos para mejores propiedades de unión mecánica.
- Una vez oxidadas, las fibras de carbono se recubren ("aprestan") para protegerlas de daños durante el bobinado o el tejido. Los materiales de apresto que se aplican a las fibras se eligen típicamente para que sean compatibles con los epoxis utilizados para formar materiales compuestos. Los materiales de apresto típicos incluyen epoxi, poliéster, nailon, uretano y otros.
- El alto módulo de las fibras de carbono proviene de la alta cristalinidad y el alto grado de alineamiento de los cristalitos en la dirección de la fibra, mientras que la alta resistencia de las fibras de carbono se logra principalmente mediante la eliminación de defectos y el desarrollo de morfologías cristalinas en las fibras. Se cree que aumentar las temperaturas del tratamiento térmico para desarrollar una estructura grafitica más grande y orientada puede mejorar el módulo de Young, mientras que eliminar defectos tiene el potencial de mejorar la resistencia de la fibra.
- En la técnica anterior se han explorado varios métodos para aumentar la resistencia a la tracción y el módulo. Por ejemplo, se sabe generalmente que el módulo puede aumentarse aumentando las temperaturas de carbonización. Sin embargo, los aumentos en las temperaturas de carbonización resultan en una disminución de las resistencias a la compresión y al corte por cizallamiento. Como resultado, este método generalmente no ha proporcionado un medio eficaz para preparar fibras de carbono que tengan tanto un módulo de elasticidad mejorado como resistencias a la compresión y al corte por cizallamiento.
- Otros métodos se han centrado en estirar las fibras precursoras antes o durante el proceso de convertir la fibra precursora en una fibra de carbono. Se ha reconocido previamente en la técnica anterior que el módulo de las fibras de carbono se puede mejorar estirando las fibras en una etapa posterior a la hilatura, una etapa de oxidación, una etapa de carbonización o una combinación de las mismas. Sin embargo, la sabiduría convencional cree que la cantidad de estiramiento en la etapa de oxidación está limitada por los niveles de tensión en las fibras que se desarrollan en respuesta al inicio de reacciones químicas tales como la ciclación inducida térmicamente y/o la reticulación oxidativa de las fibras precursoras de PAN. La acumulación de tensión provoca que las fibras se rompan en estiramientos relativamente bajos en condiciones de oxidación estándar (p. ej., por encima de 180 °C). Como resultado, los intentos anteriores de estirar fibras de PAN durante la oxidación se han limitado generalmente a una cantidad máxima de estiramiento o a un único estiramiento continuo. El estiramiento excesivo en el proceso post-precursor resulta en fibras de carbono de menor diámetro que tienen menores resistencias a la compresión y al corte por cizallamiento.
- Técnicas convencionales para mejorar la resistencia a la tracción de la fibra de carbono como una hebra impregnada de resina se han centrado en la disminución de los macro-defectos, por ejemplo, para disminuir las impurezas existentes dentro de los filamentos individuales que constituyen las fibras de carbono, o para inhibir la producción de macro-huecos formados en el interior. los filamentos individuales, y para reducir los defectos generados en las superficies de los filamentos individuales. Intentos de disminuir las impurezas internas han incluido mejorar la filtración del material dopado monomérico o polimérico. Los defectos de la superficie se han reducido controlando la forma de las guías de fibra utilizadas en el procedimiento de producción de fibras precursoras.
- También se conoce la densificación de fibras no estiradas optimizando las condiciones del baño de coagulación. Esta técnica obtiene fibras de carbono que tienen una alta resistencia a la tracción y un alto módulo disolviendo un polímero de acrilonitrilo específico que contiene 95 % en peso o más de acrilonitrilo en dimetilformamida como disolvente, hilando en húmedo el material dopado resultante, estirando y lavando la fibra precursora resultante y oxidando y carbonizando las fibras lavadas. Sin embargo, una densificación excesiva tiende a reducir la permeabilidad al oxígeno en las fibras cuando se estabilizan, lo que da como resultado una reducción en la resistencia a la tracción expresada como una hebra de fibras de carbono impregnada de resina obtenida mediante este proceso.
- Por lo tanto, existe una necesidad de fibras de carbono que tengan tanto una alta resistencia a la compresión como un alto módulo de elasticidad, así como un procedimiento para preparar fibras de carbono de este tipo. Además, existe la necesidad de fibras de carbono que tengan tanto una alta resistencia a la tracción como un alto módulo de elasticidad cuando se impregnan con resina.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

- La presente invención proporciona fibras de carbono que tienen resistencia y módulo mejorados y un procedimiento que puede utilizarse para preparar las fibras de carbono. Las fibras precursoras de fibras de carbono de acuerdo con

la presente invención se han producido a partir de un polímero que tiene un peso molecular medio ponderal M_w de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000 y un grado de polidispersidad M_w/M_n de 2,0 a 3,0, en donde M_n es el peso molecular medio numérico del polímero. Preferiblemente, el grado de polidispersidad M_w/M_n del polímero utilizado para producir fibras precursoras de fibras de carbono es de 2,1 a 2,6. Las fibras precursoras de fibras de carbono coaguladas de acuerdo con la presente invención pueden tener un intervalo de porosidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 %.

La presente invención proporciona, además, un procedimiento para producir fibras de carbono. De acuerdo con la presente invención, una solución polimérica que tiene una concentración de aproximadamente 19 % a aproximadamente 24 % de polímero se hila en un baño de coagulación a una concentración del baño de coagulación de aproximadamente 70 % a aproximadamente 85 % de disolvente y aproximadamente de 15 % a aproximadamente 30 % de agua, formando con ello fibras precursoras de fibras de carbono. El baño de coagulación puede tener una temperatura del baño de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 10 °C. En una realización, el disolvente del baño de coagulación es dimetilsulfóxido ("DMSO").

En una realización, el polímero es un polímero basado en poliacrilonitrilo. En una realización, el polímero a base de poliacrilonitrilo es un copolímero formado a partir de la polymerización de acrilonitrilo con comonomerios elegidos de ácido itacónico, ácido metacrílico, metacrilato y combinaciones de los mismos. En una realización, el polímero tiene un contenido de copolímero de hasta aproximadamente un 4 % de constituyentes monoméricos y un contenido de acrilonitrilo de aproximadamente un 96 % o más. El polímero puede tener un peso molecular medio ponderal (M_w) de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 300.000; más preferiblemente, aproximadamente 120.000 a aproximadamente 180.000.

En una realización, la solución polimérica se hila mediante hilatura con hueco de aire. La separación del hueco de aire desde la cara de la hilera hasta la superficie del baño de coagulación puede ser de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 10 mm.

Las fibras precursoras de fibras de carbono del baño de coagulación tienen un diámetro de poro medio de aproximadamente 0,01 µm a aproximadamente 0,03 µm con una porosidad de aproximadamente 30 % a aproximadamente 70 %. Las fibras precursoras de fibras de carbono del baño de coagulación también pueden tener un grado de hinchamiento de aproximadamente 80 % a aproximadamente 120 %.

Luego, las fibras hiladas se hacen pasar a través de uno o más baños de estiramiento y lavado para estirar y eliminar el disolvente de las fibras. Las temperaturas de los uno o más baños de estiramiento son de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 100 °C. En una realización, las fibras precursoras de fibras de carbono se hilan y estiran a una velocidad de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 metros/minuto. Las fibras precursoras de fibras de carbono están sustancialmente libres de disolvente después de estirar las fibras a través de los baños. Por "sustancialmente libres de disolvente", las fibras precursoras de fibras de carbono tienen aproximadamente 500 ppm o menos de disolvente residual.

Las fibras precursoras de fibras de carbono se estabilizan y carbonizan después a una temperatura máxima de aproximadamente 1100 °C a aproximadamente 1500 °C. Preferiblemente, los filamentos de fibras precursoras de fibras de carbono se estabilizan en aire a una temperatura de oxidación de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C con una relación de estiramiento de aproximadamente 0,80 a aproximadamente 1,35.

45 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se describirá ahora con más detalle a continuación. Estas invenciones pueden realizarse de muchas formas diferentes y no deben considerarse limitadas a las realizaciones recogidas en esta memoria; más bien, estas realizaciones se proporcionan para que esta divulgación satisfaga los requisitos legales aplicables. Los números similares se refieren a elementos similares en todo momento.

En un aspecto, la presente invención está dirigida a fibras de carbono que tienen una resistencia a la tracción y un módulo de elasticidad mejorados. En otro aspecto, la invención está dirigida a un procedimiento para fabricar esas fibras de carbono. Las fibras de carbono preparadas de acuerdo con el procedimiento descrito en esta memoria pueden tener una resistencia a la tracción que se aproxima y supera 5516 MPa (800 ksi) y un módulo de elasticidad que se aproxima y supera 275,8 GPa (40 Ms).

El procedimiento desarrollado para la producción de fibras de módulo intermedio (IM) es la base de la invención. El procedimiento de la invención produce fibras de carbono con propiedades de tracción de aproximadamente 5723 MPa (830 ksi) a aproximadamente 5998 MPa (870 ksi) de resistencia a la tracción y aproximadamente 43 Ms (296 GPa) a aproximadamente 44 Ms (303 GPa) de módulo de tracción.

Como se comenta con mayor detalle más adelante, las fibras de carbono de acuerdo con la invención se pueden preparar coagulando material dopado polimérico a una alta concentración de coagulación (aproximadamente 70 % en peso o más de disolvente y hasta aproximadamente 30 % en peso de agua) para desarrollar una estructura de fibra

precursora densa. Esta estructura densa permite un alto estiramiento a través de la oxidación y la pre-carbonización, permitiendo que se desarrollen propiedades de tracción de módulo intermedio a una temperatura de carbonización de menos de aproximadamente 1400 °C en lugar de temperaturas de carbonización típicas de aproximadamente 1450 °C o mayores. Debido a que la estructura densa de las fibras precursoras permite que la carbonización se lleve a cabo a una temperatura más baja, se puede proporcionar una funcionalidad de la superficie mejorada de la fibra, ya que la superficie es menos grafitica que una superficie de fibra de carbono producida a una temperatura más alta de 1450 °C o mayor. En el contexto de la invención, el término "fibra" incluye un único filamento o una pluralidad de filamentos que están agrupados entre sí, también denominado una "estopa". Una estopa o haz puede incluir de aproximadamente 1.000 a 50.000 filamentos individuales.

En el contexto de la invención, la expresión "fibra precursora" se refiere a una fibra que comprende un material polimérico que, tras la aplicación de suficiente calor, puede convertirse en una fibra de carbono que tiene un contenido de carbono de aproximadamente 90 % o más y, en particular, de aproximadamente 95 % o más, en peso. La fibra precursora puede comprender tanto homopolímeros como copolímeros de acrilonitrilo (AN), y puede incluir copolímeros tales como acrilato de metilo (MA, por sus siglas en inglés), ácido metacrílico (MAA, por sus siglas en inglés), metalilsulfonato de sodio (SMAS, por sus siglas en inglés), ácido itacónico (ITA, por sus siglas en inglés), bromuro de vinilo (VB, por sus siglas en inglés), metacrilato de isobutilo (IBMA, por sus siglas en inglés) y combinaciones de los mismos.

20 Polimerización

Los polímeros PAN se pueden preparar mediante polimerización en solución o polimerización en suspensión. En la polimerización en solución, el monómero de acrilonitrilo (AN) se mezcla con un disolvente y uno o más comonomeros para formar una solución. Disolventes adecuados para la polimerización en solución incluyen dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) y dimetilacetamida (DMAc), entre otros. Ejemplos de comonomeros adecuados para la síntesis de polímeros de PAN incluyen uno o más ácidos basados en vinilo, tales como ácido metacrílico (MAA), ácido acrílico (AA) y ácido itacónico (ITA); ésteres basados en vinilo, tales como metacrilato (MA), acrilato de etilo (EA, por sus siglas en inglés), acrilato de butilo (BA, por sus siglas en inglés), metacrilato de metilo (MMA, por sus siglas en inglés), metacrilato de etilo (EMA, por sus siglas en inglés), metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de β -hidroxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de 2-etilhexilo, acetato de isopropilo, acetato de vinilo (VA, por sus siglas en inglés) y propionato de vinilo; otros derivados vinílicos (p. ej., vinil amidas, tales como vinilimidazol (VIM), acrilamida (AAm, por sus siglas en inglés) y diacetona acrilamida (DAAm, por sus siglas en inglés); y haluros de vinilo, tales como cloruro de alilo, bromuro de vinilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno); sales de amonio de compuestos vinílicos y sales de sodio de ácidos sulfónicos (p. ej., vinilsulfonato de sodio, p-estrenosulfonato de sodio (SSS), metalilsulfonato de sodio (SMS) y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio (SAMP)) y otros. Preferiblemente, el comonomero es ácido itacónico y/o ácido metacrílico. Luego, la solución se calienta a una temperatura superior a la temperatura ambiente (es decir, superior a 25 °C), por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 85 °C.

Después de calentar, se añade un iniciador a la solución para iniciar la reacción de polimerización. La polimerización de PAN puede iniciarse mediante un iniciador (o catalizador) de un compuesto basado en azo (p. ej., azobisisobutironitrilo (AIBN, por sus siglas en inglés), ácido azobiscianovalérico (ACVA, por sus siglas en inglés) y 2,2'-azobis-(2,4-dimetil)valeronitrilo (ABVN, por sus siglas en inglés), u otros) o un peróxido orgánico (p. ej., peróxido de dilaurolilo (LPO, por sus siglas en inglés), peróxido de diterc. -butilo (TBPO, por sus siglas en inglés), peroxidicarbonato de diisopropilo (IPP, por sus siglas en inglés), y otros). Una vez completada la polimerización, se separan por arrastre los monómeros de AN que no han reaccionado (p. ej., mediante desaireación a alto vacío) y se enfriá la solución de polímero de PAN resultante. En esta etapa, el polímero PAN está en forma de solución o material dopado listo para la hilatura. Preferiblemente, el polímero PAN se prepara mediante polimerización en solución.

El polímero PAN también se puede preparar mediante polimerización en suspensión. Para preparar la solución de hilatura mediante este método, el PAN resultante se puede disolver en disolventes tales como dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), carbonato de etileno (EC), cloruro de zinc ($ZnCl_2$)/agua y tiocianato de sodio ($NaSCN$)/agua para formar la solución de hilatura.

De acuerdo con una realización preferida, la polimerización de PAN se lleva a cabo basándose en la siguiente formulación (% en peso (% en p.)): > 90 % de monómero AN; < 5 % de co- monómero; < 1 % de iniciador, basado en el peso total de los componentes; y una cantidad suficiente de disolvente para formar una solución que contiene 16 % en peso a 28 % en peso de polímero PAN final, preferiblemente 19 % en peso a 24 % en peso.

60 Hilatura

Para producir fibras precursoras de PAN, la solución de polímero de PAN (es decir, "material dopado" de hilado) se somete a hilatura en húmedo convencional y/o hilatura con hueco de aire después de eliminar las burbujas de aire mediante vacío. El material dopado de hilado puede tener una concentración de polímero de aproximadamente 16 % a aproximadamente 28 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 19 % en peso a aproximadamente 24 % en peso, basado en el peso total de la solución. En la hilatura en húmedo, el material dopado se filtra y se extrude a

través de los orificios de una hilera (típicamente hecha de metal) en un baño de coagulación líquido para que el polímero forme filamentos. Los orificios de la hilera determinan el número de filamentos deseado de la fibra PAN (p. ej., 3000 orificios para fibras de carbono 3K). En la hilatura con hueco de aire, entre la hilera y el baño de coagulación está previsto un hueco de aire vertical de 1 a 50 mm, preferiblemente de 2 a 10 mm. En este método de hilatura, la solución polimérica se filtra y se extrude en el aire desde la hilera y luego los filamentos extrudidos se coagulan en un baño de coagulación. Se prefiere la hilatura con hueco de aire.

El líquido de coagulación utilizado en el procedimiento es una mezcla de disolvente y no disolvente. Típicamente se utiliza agua o alcohol como no disolvente. Disolventes adecuados incluyen dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida, tiocianato de sodio y cloruro de zinc. Se prefieren dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dimetilacetamida, siendo especialmente preferido dimetilsulfóxido. La proporción de disolvente y no disolvente y la temperatura del baño se utilizan para ajustar la velocidad de solidificación de los filamentos nacientes extrudidos en la coagulación.

Las condiciones de coagulación pueden tener un gran efecto sobre la estructura y las propiedades de tracción de las fibras precursoras y las fibras de carbono. De acuerdo con la presente invención, con el fin de obtener fibras coaguladas densas con menos huecos, las fibras precursoras se coagulan en una concentración del baño de coagulación de aproximadamente 70 % en peso de disolvente o mayor y hasta aproximadamente 30 % en peso de agua. Preferiblemente, la concentración del baño de coagulación es de aproximadamente 70 % en peso a aproximadamente 85 % en peso de disolvente y aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de agua. Más preferiblemente, la concentración del baño de coagulación es de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 85 % en peso de disolvente y aproximadamente de 15 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de agua. La temperatura del baño de coagulación es de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 10 °C.

Luego, los filamentos hilados se retiran del baño de coagulación mediante rodillos a través de uno o más baños de lavado para eliminar el exceso de disolvente y se estiran en baños de agua caliente (p. ej., 40 °C a 100 °C) para impartir una orientación molecular a los filamentos como primer paso de controlar el diámetro de la fibra. A continuación los filamentos estirados se secan, por ejemplo, sobre rodillos de secado. Los rodillos de secado pueden estar compuestos por una pluralidad de rodillos giratorios dispuestos en serie y en configuración serpentina sobre los cuales los filamentos pasan secuencialmente de un rodillo a otro y bajo suficiente tensión para proporcionar a los filamentos un estiramiento o relajación en los rodillos. Al menos algunos de los rodillos se calientan mediante vapor presurizado, que circula internamente o a través de los rodillos, o mediante elementos calefactores eléctricos dentro de los rodillos. Se puede aplicar aceite de acabado sobre las fibras estiradas antes del secado con el fin de evitar que los filamentos se peguen entre sí en los procesos posteriores.

Las condiciones de procesamiento (incluida la composición de la solución de hilatura y el baño de coagulación, la cantidad total de baños, estiramientos, temperaturas y velocidades de los filamentos) se correlacionan para proporcionar filamentos de una estructura y denier deseados.

40 Oxidación

Para convertir las fibras precursoras de PAN en fibras de carbono, las fibras precursoras de PAN se someten a oxidación y carbonización. Durante la etapa de oxidación, las fibras de PAN se alimentan bajo tensión a través de uno o más hornos especializados, a los que se alimenta aire caliente. La oxidación se puede llevar a cabo a una temperatura del horno de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C. El proceso de oxidación combina moléculas de oxígeno del aire con la fibra PAN y hace que las cadenas de polímero comiencen a reticularse, aumentando con ello la densidad de la fibra de 1,3 g/cm³ a 1,4 g/cm³. En el proceso de oxidación, la tensión aplicada a la fibra es generalmente para controlar la fibra estirada o encogida en una relación de estiramiento de 0,8 a 1,35, preferiblemente de 1,0 a 1,2. Cuando la relación de estiramiento es 1, no hay estiramiento. Y cuando la relación de estiramiento es mayor que 1, la tensión aplicada provoca que la fibra se estire. Una fibra de PAN oxidada de este tipo tiene una estructura molecular aromática en escalera infusible y está lista para el tratamiento de carbonización.

Carbonización

La carbonización se produce en una atmósfera inerte (libre de oxígeno) dentro de uno o más hornos especialmente diseñados. En una realización preferida, la carbonización se puede llevar a cabo en dos pasos. Aquí, la fibra oxidada se hace pasar primero a través de un horno de pre-carbonización que somete la fibra a una temperatura de calentamiento de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 800 °C mientras se expone a un gas inerte (p. ej., nitrógeno). A esta pre-carbonización le sigue luego la carbonización haciendo pasar la fibra a través de un horno calentado a una temperatura más alta de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1500 °C mientras se expone a un gas inerte. La temperatura máxima de carbonización es de 1100 °C a 1500 °C. Preferiblemente, el tensado de la fibra se añade durante los procesos de pre-carbonización y carbonización. En la pre-carbonización, la tensión de la fibra aplicada es suficiente para controlar la relación de estiramiento para que esté dentro del intervalo de 0,9 a 1,2. En la carbonización, la tensión utilizada es suficiente para proporcionar una relación de estiramiento de 0,9 a 1,05. La carbonización da como resultado la cristalización de moléculas de carbono y, en consecuencia, produce una fibra de carbono terminada que tiene más del 90 por ciento de contenido de carbono.

La adhesión entre la resina de la matriz y la fibra de carbono es un criterio importante en un material compuesto polimérico reforzado con fibras de carbono. Debido a que la fibra precursora producida de acuerdo con el presente procedimiento es muy densa, la carbonización se puede realizar a una temperatura más baja. Esto es ventajoso porque se produce menos grafitización, lo que da como resultado una fibra de carbono con más funcionalidad de la superficie para reaccionar con la resina de la matriz.

5 Tratamiento de la Superficie

10 Durante la fabricación de fibras de carbono, se puede realizar un tratamiento de la superficie después de la oxidación y carbonización para potenciar aún más la adhesión entre la matriz de la resina y la fibra de carbono. El tratamiento de la superficie puede incluir estirar la fibra carbonizada a través de un baño electrolítico que contiene un electrolito, tal como bicarbonato de amonio o ácido sulfúrico. Los productos químicos del baño electrolítico añaden grupos químicos reactivos en la superficie de la fibra que mejoran la unión interfacial fibra/matriz y también eliminan los cristalitos débilmente unidos para mejores propiedades de unión mecánica.

15 A continuación, la fibra de carbono puede someterse a apresto, donde se aplica un recubrimiento de apresto (p. ej., recubrimiento a base de epoxi) sobre la fibra. El apresto se puede llevar a cabo haciendo pasar la fibra a través de un baño de apresto que contiene un material de recubrimiento líquido. El apresto protege la fibra de carbono durante la manipulación y el procesamiento en formas intermedias, tales como tejido seco y material preimpregnado. El apresto también mantiene unidos los filamentos en haces individuales para reducir la pelusa, mejorar la procesabilidad y aumentar la resistencia al corte por cizallamiento interfacial entre la fibra y la resina de la matriz.

20 Después del apresto, la fibra de carbono recubierta se seca y luego se enrolla en una bobina.

25 Se ha descubierto que las fibras de carbono producidas a partir de los polímeros PAN arriba descritos tienen las siguientes propiedades mecánicas: resistencia a la tracción superior a 700 ksi (4826 MPa) y módulo inicial de tracción superior a 38 Msi (262 GPa) de acuerdo con el método de ensayo ASTM D 4018.

30 Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar aspectos de la invención y no deben interpretarse como limitantes de la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las mediciones del módulo de elasticidad citadas en los Ejemplos se realizaron de acuerdo con la Norma ASTM D 4018. Los valores del módulo de fibra se refieren a módulos de cuerda de tracción de hilos de estopa impregnados con resina determinados entre los límites de deformación inferior y superior de 0,1 % y 0,6 %, respectivamente. Además, las resistencias a la tracción se midieron de acuerdo con la Norma ASTM D 4018.

35 EJEMPLOS -

40 Ejemplo 1 - Síntesis de Material Dopado para la Hilatura

45 Los polímeros de PAN se prepararon de acuerdo con las formulaciones para la polimerización de PAN mostradas en la Tabla 1. Se utilizaron DMSO y AIBN para la polimerización en solución como disolvente y catalizador, respectivamente.

50 **TABLA 1** - Formulaciones para la polimerización de PAN

Componentes	Formulación 1 (% en peso)	Formulación 2 (% en peso)	Formulación 3 (% en peso)
Acrilonitrilo (AN)	99,30	99,00	98,00
Ácido itacónico (ITA)	0,70	1,00	
Ácido metacrílico (MAA)			2,00

55 Durante la polimerización en solución, se dosificaron DMSO y AN en un reactor. Con purga de nitrógeno, se añadieron al reactor el comónómero (ITA o MAA) y AIBN a temperaturas deseadas de 40 °-85 °C. La reacción tardó aproximadamente 8-24 horas. Después de la reacción, el reaccionante se enfrió y se descargó. Después de eliminar las burbujas de aire mediante vacío, la solución de polímero (o "material dopado" de hilado) se bombeó para girar.

Ejemplo 2 - Fabricación de Fibra Precursora de PAN

60 Los polímeros de PAN producidos a partir de las Formulaciones 1-3 como se describe en la Tabla 1 anterior se utilizaron para formar precursores de fibras de carbono (o fibras blancas) mediante el método de hilatura con hueco de aire, con una separación entre el hueco de aire de 2-10 mm. Los parámetros del baño de coagulación se variaron para cada ejecución como se indica en la Tabla 2 que figura a continuación (en la que la Tanda 1, la Tanda 2 y la Tanda 6 son ejemplos de referencia).

TABLA 2 - Resultados de la Composición del Baño de Coagulación y la Densidad de la Fibra Coagulada

Tanda	Formulación PAN	ID Fibra Blanca	Capilar de Hilera (μm)	Conc. de Baño de Coag. (%) DMSO)	Temperatura de Baño de Coag. (grados C)	Grado de Hinchamiento (%)	Diámetro de Poro Promedio (μ)	Porosidad Calculada (%)
1	1	A	150	34,08	5,6	155	0,0672	82,20
2	1	B	150	79,75	8,6	153	0,0653	79,85
3	1	C	150	82,30	4,5	110	0,0125	56,01
4	3	D	150	83,95	8,5	99	0,0144	49,38
5	1	E	138	84,02	8,1	98	0,0145	48,08
6	2	F	138	84,02	8,3	92	-	46,29

- 5 Las propiedades de las fibras precursoras blancas se determinaron como sigue.

Porosimetría

10 Las muestras de fibra que salieron del baño de coagulación se liofilizaron a -60 °C y las muestras liofilizadas se testaron mediante un porosímetro de intrusión de mercurio para análisis de porosidad y estructura porosa. La porosimetría de intrusión de mercurio caracteriza la porosidad de un material aplicando diversos niveles de presión a una muestra sumergida en mercurio. Puede medir tamaños de poros que van desde 500 μm hasta 35 nm. Se basa en el principio físico de que un líquido no reactivo y no humectante no penetrará en los poros hasta que se aplique suficiente presión para forzar su entrada. En este caso, el mercurio es un líquido no humectante para casi todas las sustancias, con un alto ángulo de contacto con la mayoría de los sólidos. El mercurio no penetrará en los poros por acción capilar y requiere fuerza para entrar en los espacios de los poros. Considerando la ecuación de Washburn, la entrada a los espacios de los poros requiere aplicar presión en proporción inversa al tamaño de la apertura de los poros. Cuando el mercurio está en contacto con una abertura de poro que tiene una sección transversal circular, la tensión superficial del mercurio actúa a lo largo del círculo de contacto en una longitud igual al perímetro del círculo.

15 Esto supone poros cilíndricos. Basado en este supuesto, la fuerza con la que el mercurio resiste la entrada a los poros es igual a $-\pi D\gamma \cos \theta$, en que D es el diámetro del poro, y la tensión superficial y θ el ángulo de contacto. (Se introduce el signo negativo porque para $\theta > 90^\circ$, el término es intrínsecamente negativo). La fuerza debida a la presión aplicada externamente actúa sobre el área del círculo (poro) de contacto y se expresa como $\pi D^2 P/4$, en que P es la presión aplicada. En equilibrio, la siguiente ecuación es verdadera:

20

25

$$-\pi D\gamma \cos \theta = \frac{\pi D^2 P}{4}$$

La versión simplificada de esta ecuación se conoce como Ecuación de Washburn:

$$D = -\frac{4\gamma \cos \theta}{P}$$

30 Basado en esto, el volumen de mercurio introducido en los poros (y espacios vacíos) aumenta directamente con el aumento de presión. Al aumentar la presión aplicada en un intervalo establecido, se puede trazar una curva presión-volumen única. Entonces se obtiene fácilmente la distribución del tamaño de los poros. También se puede calcular el volumen de poros incremental y acumulativo frente al diámetro de los poros.

35 Para esta medición, se coloca una muestra liofilizada de peso conocido en un conjunto de penetrómetro de peso conocido y se sella. Se utiliza un bulbo de muestra en "polvo" para evitar que las fibras sean arrastradas hacia el vástago. La muestra se coloca en la lumbrera de baja presión del porosímetro, en que se aplica un vacío para eliminar el aire y la humedad residual. Luego se llena la celda de muestra con mercurio y se obtiene una presión de 3,72 Pa (0,54 psia). En este punto se calcula la medición de la densidad aparente. Luego, el penetrómetro vuelve a la presión atmosférica, se retira y se coloca en la lumbrera de alta presión para completar la prueba. En la lumbrera de alta presión, la celda de muestra está rodeada de fluido hidráulico y la presión aumenta gradualmente hasta 413.685 KPa (60.000 psia). En cada punto de presión, el volumen del mercurio introducido se mide a través de cambios en la capacitancia entre la columna de mercurio en el vástago del dilatómetro y la lámina metálica coaxial que rodea el vástago del conjunto del penetrómetro. Una vez alcanzada la presión final, se calcula la densidad esquelética. Luego se generan informes que muestran la curva presión-volumen y la distribución del tamaño de los poros. Una vez que se obtienen los datos de distribución del tamaño de poro, se realizaron varias modificaciones de datos para calcular los datos más relevantes y precisos. La primera modificación fue la exclusión de poros mayores que 5 μm . En base

al gráfico de volumen de intrusión diferencial logarítmico frente al tamaño de los poros, hay una región distintiva por encima de 5 μm que representa los poros/espaciamientos entre filamentos y no refleja las estructuras internas de los poros. Estas mediciones se eliminaron para obtener solo los poros intra-filamentos/internos. La segunda modificación fue el porcentaje de porosidad que se recalcó basándose en el volumen de intrusión por debajo de 5 μm y una densidad esquelética establecida de 1,17 g/cc.

5

Grado de Hinchamiento

Para determinar el grado de hinchamiento, las muestras tomadas del baño de coagulación se centrifugaron primero a 10 3000 rpm durante 15 minutos para eliminar el líquido adherido a la superficie del filamento. Luego, las muestras recogidas se sumergieron en un vaso de precipitados/matraz de vidrio que contenía agua desionizada (DIW) y se "lavaron" durante un mínimo de 15 minutos. Luego, esta etapa de lavado se repitió dos veces más con DIW nuevo para garantizar que las muestras estuvieran completamente coaguladas y se eliminara el disolvente. Una vez completado el lavado final, la muestra se centrifugó nuevamente a 3.000 rpm durante 15 minutos y se pesó para obtener el peso W_a (post-lavado). Luego se colocaron las muestras en un horno con circulación de aire a 110 °C durante 3 horas. Después del secado, las muestras se retiraron del horno y se colocaron en un desecador durante un mínimo de diez minutos. Las muestras secas y desecadas se volvieron a pesar y el peso final se registró como W_f . Luego se calculó el grado de hinchamiento utilizando las siguientes fórmulas:

15

$$\text{Grado de Hinchamiento} (\%) = (W_a - W_f) \times 100 / W_f$$

20

Se encontró que las fibras de PAN basadas en las tandas 4-6 (en donde la tanda 6 es un ejemplo de referencia) de la Tabla 2 tenían buenas estructuras con baja porosidad y sin macroespacios, medida por el grado de ensayo de hinchamiento y porosimetría de intrusión de mercurio. Como resultado, la fibra de carbono posterior de estos precursores de baja porosidad produjo resistencias a la tracción que variaban de 5364 a 5716 MPa (778 a 829 ksi).

25

Conversión de fibras blancas en fibras de carbono

Los precursores de fibras de carbono producidos en las Tandas 1-6 se oxidaron utilizando hornos de múltiples etapas. 30 El estiramiento total fue < 10 %. Las temperaturas del horno estaban en el intervalo de 200 °C - 300 °C. El tiempo total de permanencia fue < 150 minutos. Las fibras oxidadas se carbonizaron en hornos multietapa. El horno de temperatura más baja (al que se alude como horno de pre-carbonización) funcionó en el intervalo de temperaturas de 300 °C-800 °C. El estiramiento total fue < 10 %. El horno de alta temperatura (al que se alude como horno de carbonización) funcionó en el intervalo de temperaturas de 700 °C -1500 °C. La temperatura máxima de carbonización fue de 1100 °C a 1500 °C. La relajación total fue < 5 %. Luego, las fibras carbonizadas se trataron en la superficie y se aprestaron con un apresto compatible con epoxi.

40 Se determinaron la resistencia a la tracción y el módulo de tracción de las fibras de carbono resultantes y se muestran en la Tabla 3 (en donde la Tanda 1, la Tanda 2 y la Tanda 6 son ejemplos de referencia).

TABLA 3 - Propiedades de las Fibras de Carbono

Tanda	1	2	3	4	5	6
ID Fibra Blanca	A	B	C	D	E	F
Resistencia a la tracción de la Fibra de Carbono ([ksi] MPa)	[571] 3637	[689] 4750	[778] 5364	[784] 5405	[829] 5715	[800] 5516
Módulo de tracción de la Fibra de Carbono ([Msi] GPa)	[40,6] 279,8	[41,4] 285,3	[41,1] 283,2	[44,1] 303,9	[42,7] 294,3	[42,6] 293,6
Densidad de la Fibra de Carbono (g/cm ³)	1,795	1,788	1,803	1,824	1,812	1,817

45 La resistencia a la tracción y el módulo de tracción inicial de la fibra de carbono se determinaron de acuerdo con las Normas ASTM D4018 y SRM 16. Los ensayos de densidad se basaron en las Normas ASTM D3800 y SRM 15.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir fibras de carbono, que comprende:
5 hilar una solución de polímero de poliacrilonitrilo que tiene una concentración de 19 % a 24 % de polímero en un baño de coagulación a una concentración del baño de coagulación de 70 % a 85 % en peso de dimetilsulfóxido y de 15 % a 30 % en peso de agua, y a una temperatura del baño de coagulación de entre 0 °C y 10 °C, formando con ello fibras precursoras de las fibras de carbono;
10 estirar las fibras precursoras de las fibras de carbono que salen del baño de coagulación a través de uno o más baños de extracción y lavado para estirar y eliminar el disolvente de las fibras, en donde las fibras precursoras de las fibras de carbono tienen aproximadamente 500 ppm o menos de disolvente después de la etapa de estirar las fibras precursoras de las fibras de carbono; y
15 estabilizar y carbonizar las fibras precursoras de las fibras de carbono; en el que las fibras precursoras de las fibras de carbono del baño de coagulación tienen un grado de hinchamiento de 80 % a 120 %, y un diámetro de poro promedio de 0,01 µm a 0,03 µm con una porosidad de 30 % a 70 %, y en el que las fibras precursoras de las fibras de carbono se carbonizan a una temperatura de 1100 °C a 1500 °C; en el que el grado de hinchamiento se mide como se describe en la descripción y el diámetro promedio de poro así como la porosidad se miden como se describe en la descripción.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución de polímero se hila mediante hilatura con hueco de aire.
20
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la separación del hueco de aire desde una cara de una hilera hasta una superficie del baño de coagulación es de 2,0 a 10,0 mm.
25
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura de los uno o más baños de extracción y lavado es de 40 °C a 100 °C.
30
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, estirar la fibra precursora de la fibra de carbono en la etapa de extracción.
35
6. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además, extraer la fibra precursora de la fibra de carbono a una velocidad de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 metros por minuto.
40
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la estabilización de las fibras precursoras de las fibras de carbono se realiza en aire a una temperatura de oxidación de 200 °C a 300 °C con una relación de estiramiento de 0,80 a 1,35.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polímero basado en poliacrilonitrilo se polimeriza con copolímeros elegidos de ácido itacónico, ácido metacrílico, metacrilato y combinaciones de los mismos.
40
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el polímero basado en poliacrilonitrilo tiene un contenido de copolímero de hasta el 4 % y un contenido de acrilonitrilo del 96 % o mayor.