República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0519062-2 B1**

(22) Data do Depósito: 06/12/2005

(45) Data de Concessão: 17/05/2016

(RPI 2367)

(54) Título: MÉTODO DE OBTENÇÃO DE UMA TEXTURA DE FIBRA DE CARBONO DE UM PRECURSOR DE CELULOSE

(51) Int.Cl.: D01F 9/14; D01F 9/16

(30) Prioridade Unionista: 07/12/2004 EP 04292902.6

(73) Titular(es): HERAKLES

(72) Inventor(es): PIERRE OLRY, CHRISTOPHE SOUMAILLES, RENÉ PAILLER, SYLVIE LOISON, ROMAN KONIG, ALAIN GEUTTE

"MÉTODO DE OBTENÇÃO DE UMA TEXTURA DE FIBRA DE CARBONO DE UM PRECURSOR DE CELULOSE".

Campo da Invenção

[001] A invenção relaciona-se a obtenção de texturas de fibras de carbono pela carbonização de um precursor de celulose.

Descrição da Técnica Anterior.

[002] "Texturas de fibra" são usadas aqui para designar os vários tipos de texturas, tais como, fios, folhas unidirecionais feitas de filamentos paralelamente estendidos ou fios e folhas de fibra bidimensional (2D) ou tridimensional (3D) da fibra ou tecidos tal como, obtido pela tecelagem, tricotagem ou trançamento. Por causa de sua baixa condutividade térmica, as fibras de carbono do precursor de celulose são usadas em particular para fabricação de materiais de remoção, tipicamente para forros internos da parede para bocais e/ou para câmaras de combustão de motores de projeteis. O termo do "material de remoção" é usado para significar um material no qual, na operação, é progressivamente corroído sendo exposto a um fluxo do gás em alta temperatura. Outras aplicações para fibras do carbono de celulose-precursora existem ou podem ser contemplados.

[003] Até recentemente, o precursor da celulose usado não permitia fibras de carbono de ser obtido tendo notáveis propriedades mecânicas. Tipicamente, as fibras do carbono obtidas tinham a força de rompimento na tração de aproximadamente 600 megapascals (MPa) e em um modulo de elasticidade de aproximadamente 40 gigapascals (GPa). Além disso, o custo de tais fibras do carbono era elevado, em particular aproximadamente 10 a 15 vezes maior do que o custo das fibras de carbono de alta-resistência obtidas com um precursor de poliacrilonitrila.

[004] Os processos descritos nos pedidos de patente americana US 2002/0182138, US 2002/0182139 e patente americana US No. 6.967.014, os conteúdos dos quais são incorporados aqui pela referência, permitem fibras de carbono de ser obtidos dos precursores da celulose de custo relativamente

baixo, do tipo usado geralmente na indústria, tal como, seda usada para reforço de pneus, e também permite as propriedades mecânicas de fibras do carbono do celulose-precursor para serem melhoradas. Tipicamente, uma força de resistência na tração de pelo menos 1200 MPa e um modulo de elasticidade de aproximadamente 40 GPa ou consideravelmente podem também ser obtidos.

[005] Esses processos conhecidos consistem em impregnar as fibras do precursor antes da carbonização com um aditivo organosiliconados na solução em um solvente orgânico, tal como, o percloroetileno. O precursor de celulose usado está na forma de fios ou de tecido no qual as fibras são revestidas em óleo que é colocado no lugar durante a fabricação do fio a fim de facilitar as operações de textura para o qual o fio é sujeitado, em particular na tecelagem. É necessário, ou pelo menos preferível eliminar o óleo, ou fazer sob medida, antes da impregnação com os aditivos organosiliconados. Isso é feito pela lavagem usando solventes orgânicos, tais como, solventes do tipo tetracloroetileno. Os solventes usados para remoção do óleo ou para dissolução dos aditivos organosiliconados aumentam os problemas ambientais e são caros para o reciclo.

Resumo da Invenção

[006] Um objetivo da invenção é para remediar esses inconvenientes, e para esta finalidade a invenção fornece um método de obter texturas de fibra de carbono de um precursor de celulose, o excelente método no qual compreende as etapas que consistem em:

• fiação de filamentos de celulose de uma solução viscosa ou de uma solução de celulose;

• que sujeita os filamentos da celulose para lavagem em água;

• que impregna os filamentos de celulose lavados e não-secos com uma emulsão aquosa de um aditivo organosiliconado;

• que seca os filamentos impregnados de celulose;

• que obtém uma textura da fibra composta de filamentos de

celulose impregnados e secos; e

• que carboniza a textura de fibra pelo funcionamento continuo com através de uma carbonização delimitada.

[007] Uma vantagem principal da presente invenção é permitir aditivos organosiliconados de serem usado em um meio aquoso, de modo que não requeiram um solvente orgânico, cujo o uso aumente as dificuldades mencionadas acima.

[008] O titular encontrou também que os aditivos organosiliconados em um emulsão aquosa podem ser depositados em uma maneira muito mais uniforme em filamentos de viscose lavada após rotação e antes da secagem do que em filamentos de viscose secos.

[009] Em uma incorporação da invenção, pelo menos um fio ou a folha de fibra unidirecional são obtidos no qual é composta de filamentos de celulose secos e impregnados e os fios ou a folha de fibra unidirecional são carbonizados sob tensão. Como um resultado da carbonização sob tensão, uma melhoria muito substancial nas propriedades mecânicas pode ser alcançadas. Além disso, os obstáculos impostos no tecido carbonizando a fim de evitar a deformação indesejada deste não existem quando os fios da carbonização ou a folha de fibra unidirecional, desse modo, tornando possível usar um perfil de temperatura que seja mais apropriado para a carbonização.

[0010] Em uma outra incorporação da invenção, uma textura bidimensional (2D) ou tridimensional (3D) da fibra é obtida, no qual é composta do os filamentos de celulose secos e impregnados e a textura é carbonizada. A Carbonização pode ser alcançada sob tensão.

[0011] A emulsão aquosa pode conter 5% a 50% por peso de aditivos organosiliconados.

[0012] Após ser impregnado pela emulsão aquosa, e antes de ser seco, os filamentos podem ser comprimidos tal como para ter um conteúdo de líquido encontrar-se na escala 10% 50% do peso dos filamentos secos.

[0013] Vantajosamente, após secagem, o índice aditivo do

organosiliconado presente nos filamentos encontra-se na escala aproximadamente de 1,5% a aproximadamente 15% por peso relativo ao peso total dos filamentos.

[0014] Um fio pode ser formado torcendo uma pluralidade de filamentos impregnados e secos antes da carbonização.

[0015] Uma folha de fibra unidirecional pode ser formada, antes da carbonização, de uma pluralidade de filamentos secos e impregnados disposto substancialmente paralelos a um outro, ou de uma pluralidade de fios formados de filamentos impregnados e secos e dispostos substancialmente paralelos a um outro.

[0016] Uma textura de fibra 2D ou 3D podem ser obtidos, antes da carbonização pela tecelagem, tricotagem ou trançamento dos fios formados de filamentos impregnados e secos.

[0017] Antes da carbonização, um estágio de relaxamento ou estabilização a ar podem ser realizados em uma temperatura abaixo de 200°C, encontrando-se preferivelmente na escala de 160°C a 190°C.

[0018] Vantajosamente, a etapa de carbonização compreende um estágio de pirólise lenta seguida pela carbonização final em alta temperatura.

[0019] Durante o estágio lento da pirólise, a temperatura é aumentada progressivamente até um valor que se encontra na escala de 360°C a 750°C.

[0020] Quando carbonizando-se um fio ou uma folha de fibra unidirecional, a tensão pode ser aplicada de modo que a variação em sua dimensão longitudinal após a pirólise se encontre na escala de - 30% a + 40%.

[0021] Quando carbonizando-se uma textura de fibra 2D ou 3D, a tensão aplicada e o perfil de temperatura selecionado podem ser como divulgado no documento WO 01/42543, por meio de que as propriedades térmicas e mecânicas equilibradas são mantidas. É também possível aplicar a tensão substancial sob a estrutura de fibra 2D ou 3D, por meio de que as diferentes propriedades no sentido do trançagem e da torçam seriam obtidas.

[0022] O estágio final da carbonização é realizado pelo tratamento a quente onde se encontrar altas temperaturas na escala de 1000°C a 2800°C.

[0023] Quando a textura da fibra está na forma de um fio ou de uma folha de fibra unidirecional, a tensão pode ser aplicada à textura da fibra durante este estágio de carbonização final, em tal maneira, para obter um alongamento no sentido longitudinal melhor que 200%. É assim possível para obter as fibras de carbono que têm a força de resistência em tração maior do que 1200 MPa, possivelmente sendo tão elevado quanto 2500 MPa, e tendo um mpodulo de elasticidade maior do que 40 GPa, possivelmente tão alto quanto 350 GPa.

[0024] Quando a textura da fibra é uma textura 2D ou 3D, o estágio final de carbonização pode ser realizado como divulgado no documento WO 01/42543 ou pode ser realizado sob tensão substancial.

[0025] Quando um estágio final de carbonização for realizado em uma temperatura de pelo menos 2500°C e com o alongamento preferivelmente de pelo menos igual a 100%, um subseqüente tratamento a quente adicional pode ser realizado em uma temperatura maior do que 2500°C e durante a duração de pelo menos 15 min, preferivelmente de 30 min, para causar aos filamentos de carbono a desenvolver nas fibras de carbono da textura de fibra.

Breve Descrição das Figuras

[0026] A invenção será melhor compreendida acompanhada da seguinte descrição pela indicação não-limitante e em referência aos desenhos acompanhando, no qual:

[0027] Figura 1 é um fluxograma que mostra sucessivas etapas em uma incorporação de um método de acordo com a invenção;

[0028] Figura 2 é um diagrama e mostra o tratamento preliminar dos filamentos viscosos antes da carbonização;

[0029] Figura 3 é um diagrama e mostra a carbonização contínua de um fio composto de filamentos viscosos pré-tratados;

[0030] Figura 4 é uma microfotografia que mostra uma fibra do carbono obtida de um precursor de celulose e que submete-se a um tratamento de alta temperatura de carbonização sob alongamento seguido por um tratamento de alta temperatura mais adicional; e

[0031] Figura 5 é um fluxograma que mostra as sucessivas etapas em uma outra incorporação de um método de acordo com a invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

[0032] Uma primeira etapa 10 do método da figura 1 consiste na rotação de uma pluralidade dos filamentos de uma solução de viscose ou de celulose. Vantajosamente, a viscose é do mesmo tipo que aquelas que são usadas para produção de fios de seda e que estão em uso difundido na indústria têxtil ou para reforçar pneus, tais como, uma viscose que tem um conteúdo de α-celulose de pelo menos 95%, e preferivelmente de pelo menos 98%. Uma solução de celulose pode também ser usada tal como uma celulose em um solvente do tipo óxido de n-metil morfolina.

[0033] A viscose rodada é bem conhecida. Deixando a fieira 11 (figura 2), um fio 12 é obtido que é composto de uma pluralidade de filamentos, tipicamente vários cem filamentos, por exemplo 1000, formando, desse modo, um filamento de fio de viscose de 1K.

[0034] O fio 12 é lavado (etapa 20) pela pulverização com água através dos bocais 21 no trajeto do fio entre os rolos 22 e 42 do defletor.

[0035] Entre os rolos 22 e 42, o fio pode opcionalmente ser comprimido (etapa 30) passando entre os rolos 31, 32 a fim de reduzir seu conteúdo de água antes subseqüentemente de impregná-lo com um aditivo organosiliconado na suspensão aquosa. Se a compreensão for realizada, é feito em tal maneira como para obter um conteúdo de água que se encontra na escala de 10% a 75% do peso seco do fio.

[0036] O fio lavado e não seco é impregnado com um aditivo organosiliconado na emulsão aquosa passando através de um banho 41 (etapa 40). Os vários aditivos organosiliconados que realçam o carbonização

subseqüente da viscose para obter um fio de carbono com boas propriedades mecânicas são descritos nos documentos acima citados, documento americano US 2002/0182138 e US 2002/0182139 de nome do titular. Assim, o aditivo organosiliconado pode ser um poisiloxano selecionado das seguintes famílias:

• polihidrosiloxanos que são cíclicos, lineares ou ramificado, e substituído por grupos metil e/ou fenil, de números de média de massa molecular na escala de 250 a 10.000, e vantajosamente na escala 2500 a 5000; e

• oligômeros e resinas que são reticulados, cíclico ou ramificado, no qual apresentam um número de massa molecular que se encontra na escala de 500 a 10.000 e que são constituídos por padrão da fórmula SiO_4 (referido como padrão Q_4) e por padrão de fórmula $SiO_xR_y(OR')_z$ no qual:

• x, y, e z são inteiros, tais que $x + y + z = 4$ e $1 \leq x\ 3$, $0 \leq y \leq 3$, $0 \leq z \leq 3$

• R representa o hidrogênio ou um radical alquil que seja linear ou ramificado, tendo 1 a 10 átomos de carbono, sendo possível ter Rs diferente no mesmo padrão quando $y \geq 2$

• R' representa, independentemente de R, hidrogênio ou um radical alquil que seja linear ou ramificado, tendo 1 a 10 átomos de carbono, sendo possível para ter diferentes R's no mesmo padrão quando $z \geq 2$ sendo compreendido que:

• para os oligômeros que apresentam uma média de número de massa molecular menos de que 1000, $z \approx 0$ na dita fórmula $SiO_xR_y(OR')_z$; e

• para as resinas que apresentam a uma média do número de massa molecular maior do que 2000, $y \approx 0$ na dita fórmula $SiO_xR_y(OR')_z$.

[0037] Em particular, o composto organosiliconado pode ser uma resina de siloxano composto dos padrões da fórmula SiO_4 (referido como padrões Q_4), padrões de fórmula SiO_3-OH (referidos como padrões Q_3), e padrões de fórmula O-Si-R_3 (referido como padrões M), constituídos

vantajosamente por padrões n_1Q_4, padrões n_2Q_3 e padrões n_3M, com $2 \leq n_1$, ≤ 70, $3 \leq n_2$, ≤ 50, e $3 \leq n_3 \leq 50$ e apresentando uma média do número de massa molecular que encontra-se na escala de 2500 a 5000.

[0038] O composto organosiliconado pode também ser selecionado dos oligômeros de um silicato orgânico parcialmente hidrolisado, vantajosamente sendo selecionado dos oligômeros de um silicato alquil parcialmente hidrolisado, e preferivelmente sendo selecionados dos oligômeros de silicatos etil parcialmente hidrolisados.

[0039] Tipicamente, calcula-se a quantidade de aditivos organosiliconados de 5% a 50% do peso da suspensão aquosa.

[0040] Deve-se observar que os compostos inorgânicos para promover a desidratação da celulose podem também ser incorporados a fim de aumentar o rendimento do carbono. Tais compostos são ácidos ou bases de Lewis, por exemplo, fosfato de do amônio ou cloreto ácido. Tal objetivo pode também ser conseguido prosseguindo subseqüentemente com relaxamento sob uma atmosfera de ácido clorídrico HCl.

[0041] Deixando no banho 41, o fio impregnado é comprimido (etapa 50) passando entre os rolos de compressão 51, 52. Estes são arranjados para reduzir o conteúdo líquido a um valor que encontra-se na escala de 10% a 50% do peso seco do fio.

[0042] Após a compressão, o fio impregnado é seco (etapa 60) passando um ou mais vez sob rolos aquecidos 61, 62.

[0043] Após a secagem, o índice aditivo do organosiliconado presente no fio 12 encontra-se na escala de 1,5% a 15% por peso, relativo ao peso total do fio seco.

[0044] O fio impregnado e secado 12 é então levado a um dispositivo de torção 71 para formar um fio torcido 72 (etapa 70). O fio 12 pode ser torcido em uma taxa de 20 voltas por metro (tpm) a 100 tpm. Um fio torcido de maior peso pode também ser obtido torcendo junto uma pluralidade dos fios, tais como, o fio 12.

[0045] O fio resultante 72 é armazenado (etapa 80) sendo enrolado em um carretel 81.

[0046] Para as finalidades de relaxamento e de pirólise (etapas 90 e 100), o fio 72 é retirado do carretel 81 e introduzido em sucessão dentro de túnel de forno 91 a ar para o relaxamento e dentro de uma pirólise de túnel de forno 93 sob nitrogênio.

[0047] Durante o estágio de relaxamento, a tensão interna nos filamentos são eliminados ou pelo menos extremamente diminuídos, tendo por resultado uma estabilização do fio. O fio 72 é sujeitado a pirólise lenta aumentando sua temperatura em uma pluralidade de estágios. É possível proceder ao seguinte:

a) um primeiro estágio de relaxamento do fio a ar no forno 91 com a temperatura aumentando a um valor menor do que 200°C, encontrando-se preferivelmente na escala de 160°C a 190°C, e com o fio que está sendo mantido nesta temperatura por uma duração que encontra-se na escala de 0,5 horas (h) a 2 h; e

b) um segundo estágio de pirólise lenta que compreende, por exemplo:

• uma etapa de aumentar a temperatura até um valor que encontra-se na escala de 200°C a 300°C após penetração dentro do forno 93;

• uma etapa de aumentar a temperatura até um valor que encontra-se na escala de 240°C a 350°C;

• uma etapa em uma temperatura que se encontra na escala de 260°C a 350°C;

• uma etapa de aumentar a temperatura até um valor que encontra-se na escala de 300°C a 400°C;

• uma etapa de aumentar a temperatura até um valor que encontra-se na escala de 330°C a 450°C;

• uma etapa de aumentar a temperatura até um valor que encontra-se na escala de 340°C a 500°C;

• uma etapa de aumentar a temperatura até um valor que encontra-se na escala de 350°C a 550°C; e

• uma etapa de aumentar a temperatura até um valor que encontra-se na escala 360°C a 750°C, antes de conduzir ao forno 93.

[0048] Deve-se observar que tal perfil de temperatura não é propriamente novo. A referência pode ser feita ao Documento do "Precursors de seda de fibra de carbono" por Bacon, na *Chemistry and Physics of Carbon*, Walker Thrower Editions Marcel Dekker, Vol. 9.

[0049] O forno 93 é subdividido em uma pluralidade de zonas através do qual o fio passa em sucessão. A temperatura em cada zona é controlada pela força elétrica dos elementos resistência aquecidos (tais como 94) em função da informação distribuída pelos sensores de temperatura (não mostrados). As caixas de vedação podem ser fornecidas na entrada e na saída do forno 93. este forno apresenta também os dutos 95 para descarga dos sub-produtos gasosos da carbonização e os dutos 96 para alimentação do forno com um gás inerte, tal como, o nitrogênio.

[0050] O número das zonas no forno e as temperaturas deste são selecionados em tal maneira como para cumprir com o perfil pré-estabelecido do aumento da temperatura, sendo observado que o número das etapas durante a pirólise lenta poderia ser à exceção de oito, e em particular poderia ser menos do que oito pela combinação de etapas sucessivas a fim de limitar o número das zonas no forno.

[0051] O tempo total de trânsito através do forno 93 pode encontrar-se na escala de 30 minutos (minuto) a 2 h e 30 minutos, por exemplo.

[0052] Vantajosamente, a pirólise lenta do fio 72 é executada sob tensão. Para esta finalidade, o fio 72 passa entre dois rolos de movimentação 97a, 97b ascendente da entrada para o forno 91, e o fio de carbono resultante 92 passa entre outros dois rolos de movimentação 98a, 98b descendente da saída do forno 93. As velocidades dos rolos de movimentação são

selecionadas para obter o alongamento desejado, enquanto evitando qualquer deslizamento.

[0053] Durante a pirólise no estado livre, o fio é sujeitado ao encolhimento dimensional que pode ser tão grande quanto 30% a 40% de seu tamanho inicial. A tensão é exercida no fio compensando o encolhimento no sentido longitudinal, pelo menos em parte, para o encolhimento de compensação completa e possivelmente fazendo com que o fio alongue de seu estado inicial. A variação na dimensão longitudinal do fio durante a pirólise lenta encontra-se preferivelmente na escala de - 30% a + 40%, com este sendo obtido pelo controle diferencial dos rolos descendentes 98a, 98b relativo aos rolos ascendentes 97a, 97b.

[0054] O fio 92 é sujeitado subseqüentemente ao tratamento final de carbonização em alta temperatura (etapa 110), em continuidade com o estágio de pirólise, ou possivelmente após o armazenamento intermediário em um carretel 111. O tratamento é executado em um forno de carbonização 112 em uma temperatura que encontra-se na escala de 1200°C a 2800°C por alguns minutos, e pode ser acompanhado pelo fio que alonga, onde o dito alongamento se encontra na escala de 0% a 200%, por exemplo. Isto estrutura o fio de carbono. Acima de 2500°C, as fibras de carbono deformam-se, e assim particularmente visto que seu carbono apresenta pouca organização. A história da rede de carbono é então apagada e a deformação conduz para aperfeiçoar quase a reorganização do plano da grafite. O tratamento de alta temperatura é executado sob uma atmosfera inerte, por exemplo, sob o nitrogênio.

[0055] Se for desejado o alongamento do fio, este é causado pela passagem entre um par de rolos de movimentação 113, 114 ascendentes da entrada para o forno 112, e um par dos rolos de movimentação 115, 116 descendentes da saída do forno, os rolos ascendentes e descendentes sendo dirigidos em diferentes velocidades de rotação em função do alongamento desejado.

[0056] O fio resultante é armazenado (etapa 120) em um carretel 121 para o uso subseqüente.

[0057] Deve-se observar que a habilidade de selecionar as melhores circunstâncias para carbonizar o fio 72, e o fato de executar a carbonização sob tensão, torna-se possível obter um fio do carbono no qual tem elevadas propriedades mecânicas, especialmente a força de resistencia da tração que encontra-se na escala de 1200 MPa a 2500 MPa e o módulo de elasticidade que encontra-se na escala de 40 GPa a 350 GPa.

[0058] Além disso, as fibras dos fios que foram sujeitados ao tratamento final de carbonização em uma temperatura maior do que 2500°C sob a alongamento preferivelmente de pelo menos igual a 100%, tornam-se não somente grafitizadas, mas desenvolvem-se também filamentos internos de carbono durante o subseqüente tratamento a quente quando realizadas em temperaturas maior do que 2500°C por uma duração de ≥ 15 minutos, preferivelmente ≥ 30 minutos. Tal tratamento de calor subsequente pode ser executado em grupo. A Figura 4 mostra tais filamentos desenvolvidos em uma fibra de carbono de precursor de celulose que está sendo sujeitada a um tratamento a quente em 2800°C durante 2 minutos e sob um alongamento de 200% em um processo contínuo, seguido por um tratamento de calor mais adicional em 2800°C durante aproximadamente 1 h em um processo em grupo.

[0059] Embora a descrição acima se relacione a carbonização de um fio, a invenção é também aplicável para a formação e a carbonização de uma folha unidirecional. Tal folha pode ser constituída por filamentos ou por fios substancialmente paralelo disposto a um outro, cada próprio fio sendo composto de uma pluralidade de filamentos. Assim, uma folha pode ser formada de uma pluralidade de fios 72 para a subseqüente carbonização contínua.

Exemplo 1

[0060] Um tipo de fio de seda "Super 2" foi formado pela união de 1000 filamentos na saída de uma fieira. O fio foi lavado com água. O fio nao-comprimido e não-seco foi impregnado pela passagem através de um banho de uma emulsão aquosa constituída de 60% por peso de água e por 40% por peso por peso de uma mistura de partes iguais de emulsões vendidas sob as referências Rhodorsil EMUL 55 (baseado em silicone) e Rhodorsil EMUL 1803 do fornecedor Rhodia Silicones. O fio foi comprimido e seco então passando sobre rolos aquecidos a 120°C, antes de ser levado a um dispositivo de torção a fim de obter um fio torcido. O conteúdo aditivo organosiliconado foi de aproximadamente 5% por peso relativo ao peso total do fio.

[0061] O fio obtido nessa maneira foi relaxado pela passagem continuamente através de um forno a ar em 180°C por 90 minutos, e foi então pirolizado pela passagem continuamente através de uma forno de pirólise em uma atmosfera sob nitrogênio. O forno de pirólise foi subdividido em seis zonas de aproximadamente mesmo comprimento com as temperaturas ajustadas respectivamente em 210°C, 250°C, 280°C, 310°C, 340°C e 370°C. O fio gastou um período de aproximadamente 1 h no forno de pirólise. Durante o relaxamento e a carbonização, o fio foi sujeitado à tensão para apresentar um alongamento de 10% na saída do forno de pirólise relativo a seu estado antes de entrar no forno com uma atmosfera a ar, causando a velocidade de saída para ser de 10% acima da velocidade de entrada. O fio foi carbonizado subseqüentemente em alta temperatura passando continuamente através de um forno de carbonização sem ser alongado. A tabela abaixo mostra os valores da tensão máxima de ruptura e do módulo de elasticidade como medidos em um mono-filamento de carbono para diferentes temperaturas do forno de carbonização.

Temperature de carbonização	Tensão máxima de ruptura	Modulo de elasticidade	Resistência do alongamento

(°C)	(MPa)	(GPa)	(%)
1200	1315	41	3,20
1500	1520	45	3,38
1800	1720	51	3,37
2100	1950	62	3,15

Exemplo 2 (para comparação).

[0062] Um fio de seda obtido unindo 1000 filamentos como no exemplo 1 foi seco após a lavagem e sujeitado o oleamento têxtil tal como para produzir um fio apropriado para tratamento, sem ser impregnado por uma emulsão. Após o dês-oliamento, o fio termicamente relaxado e pirolizado aplicando o mesmo perfil de temperatura que no exemplo 1, mas sem aplicar a tensão (pirolise com encolhimento livre). O fio pirolizado foi carbonizado subseqüentemente a 1200°C sem alongamento.

[0063] As medidas de um mono-filamento do carbono mostraram tensão máxima de ruptura de 580 MPa, um módulo de elasticidade de 38 GPa e uma resistência de alongamento em tração de 1,5%.

Exemplo 3 (para comparação).

[0064] O procedimento foi como no exemplo 2, exceto que o fio dês-oliado foi impregnado antes para o relaxamento térmico e pirólise com um aditivo organosiliconado fornecido sob a referência RTV 121 pelo fornecedor francês Rhodia, na solução em tetracloroetileno. A impregnação foi realizada, tal como para conduzir a uma quantidade de aditivo organosiliconado no fio que representa 3% do peso do fio seco.

[0065] As medidas de um mono-filamento do carbono mostraram tensão máxima de ruptura de 1125 MPa, módulo de elsaticidade de 40 GPa e uma resistência de alongamento em tração de 2,8%.

[0066] Os exemplos acima mostram que uma melhoria muito significativa é obtida nas propriedades mecânicas de fibras do carbono executando o método da invenção, quando comparado com um método que

não inclua a impregnação com uma composição organosiliconada (exemplo 2).

[0067] Certa melhoria é observada também comparada com o método que inclui tal impregnação executado após ter seco o fio de seda (exemplo 3), como no último modelo mencionado na introdução da descrição. Esta melhoria é acompanhada pela decisiva vantagem de evitar o recurso a um solvente do tipo tetracloroetileno que aumenta os principais problemas em termos ambientais e de reciclagem.

[0068] Em uma outra incorporação do método de acordo com a invenção como mostrada na figura 5, os fios impregnados e secos são obtidos e armazenados realizando as mesmas etapas 10 a 80 como descritos acima em referência a figura.

[0069] Tais fios são usados para obtenção de uma textura de fibra 2D ou 3D pela tecelagem, tricotagem ou trançamento (etapa 130), como, por exemplo, um tecido 2D.

[0070] A textura de fibra feita dos fios formados dos filamentos de celulose impregnados e secos é sujeitada às etapas sucessivas de relaxamento (etapa 140) e de pirólise (etapa 150).

[0071] O relaxamento e a pirólise da estrutura da fibra podem ser executados como descritos acima para um fio, especialmente um relaxamento a ar em uma temperatura menor do que 200°C, encontrando-se preferivelmente na escala de 160°C a 190°C e uma pirólise lenta durante a qual a temperatura é aumentada progressivamente até um valor que se encontra na escala de 360°C a 750°C, sem tensão em um caso ou somente com a tensão moderada sendo aplicada na textura da fibra para obter o tecido mais balanceado e em um segundo caso com a tensão causando que o pano alongue de seu estado inicial no sentido longitudinal para obter um tecido não-equilibrado.

[0072] O relaxamento e a pirólise podem também ser executados na textura da fibra conduzida continuamente através de uma delimitação para o

relaxamento sob ar e um túnel de forno para a pirólise sob nitrogênio, como descrito na patente americana US No. 6.967.014. Depois do relaxamento, a pirólise inclui:

- um estágio inicial para conduzir a temperatura da estrutura a um valor que se encontra na escala de 250°C a 350°C, o estágio inicial no qual compreende a ascensão da temperatura em uma primeira velocidade do meio que se encontra na escala de 10°C/min a 60°C/min;

- um estágio intermediário para aumentar a temperatura da estrutura para um valor que se encontra na escala de 350°C a 500°C, o estágio intermediário que compreende a temperatura aumentando em um segundo meio de velocidade menor do que a primeira e que encontra-se na escala de 2°C/min a 10°C/min; e

- um estágio final para aumentar a temperatura da estrutura para um valor que se encontra na escala de 500°C a 750°C, o estágio final que compreende a temperatura aumentando em um terceiro meio de velocidade maior do que o segundo e que encontra-se na escala de 5°C/min a 40°C/min.

[0073] Tal perfil de temperatura é vantajoso para a pirólise da estrutura do tecido, visto que torna possível minimizar a deformação da estrutura resultante do encolhimento dos filamentos da celulose (mais tecido equilibrado é obtido). Se não for o caso, o perfil e a velocidade de temperatura podem ser adaptados para começar um tecido não equilibrado.

[0074] Depois da pirólise, uma carbonização final pelo tratamento a quente sob alta temperatura pode ser realizado em um forno de carbonização em uma temperatura que se encontra na escala de 1200°C a 2800°C (etapa 160) similarmente a etapa 110 da figura 1, exceto que a textura da fibra não pode ser sujeitada ao alongamento. A textura resultante da fibra do carbono é armazenada (etapa 170) para o uso subseqüente.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de obtenção de uma textura de fibra de carbono de um precursor de celulose, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método incluindo as etapas de:

• fiação de filamentos de celulose de uma solução viscose ou de uma solução de celulose;

• sujeitando os filamentos de celulose a lavagem com água;

• impregnando os filamentos de celulose lavados e não-secos com uma emulsão aquosa de um aditivo organosiliconado;

• secando os filamentos de celulose impregnados;

• obtendo uma textura da fibra composta de filamentos de celulose impregnados e secos; e

• carbonizando a textura de fibra.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a emulsão aquosa inclui de 5% a 50% por peso de aditivo (s) organosiliconado.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que após ser impregnado pela emulsão aquosa e antes da secagem, os filamentos são comprimidos para obter um índice de água que se encontra na escala de 10% a 50% por peso de filamentos secos.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o conteúdo de aditivo organosiliconado se encontra na escala de 1,5% a 15% por peso relativo ao peso total de filamentos após a secagem.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que após a secagem e antes da carbonização, um fio é formado torcendo uma pluralidade de filamentos impregnados e secados.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, após a secagem e antes da carbonização, uma folha de fibra unidirecional é formada no qual compreende uma pluralidade de filamentos impregnados e secos dispostos em paralelo um com o outro.

7. Método de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, antes da carbonização uma folha unidirecional é formada compreendendo uma pluralidade de fios dispostos paralelo a um outro.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a carbonização inclui um estágio de pirólise lenta durante a qual a temperatura é aumentada progressivamente até um valor que se encontra na escala de 360°C a 750°C.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que durante o estágio de pirólise lenta, a tensão é aplicada ao fio ou à folha unidirecional de modo que a variação na dimensão longitudinal após a pirólise se encontre na escala de - 30% a + 40%.

10. Método de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, antes da carbonização, uma textura de fibra bidimensional ou tridimensional é formada pela tecelagem, tricotagem ou trançamento dos fios formados dos filamentos impregnados e secos.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a carbonização inclui um estágio de pirólise lenta durante a qual a temperatura é aumentada progressivamente até um valor que se encontra na escala de 360°C a 750°C.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, 9 ou 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que após o estágio de pirólise lenta, um estágio de carbonização final é realizado pelo tratamento à quente no qual se encontrar em alta temperatura na escala de 1200°C a 2800°C.

13. Método de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que durante o estágio final de carbonização a alta temperatura, a tensão é aplicada à textura da fibra em tal maneira como

para obter o alongamento não mais de que 200% no sentido longitudinal.

14. Um método de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que subseqüentemente a um estágio final de carbonização em uma temperatura maior do que 2500°C, a textura da fibra é sujeitada a um tratamento de calor mais adicional em uma temperatura maior do que 2500°C e por uma duração de pelo menos 15 minutos para causar o desenvolvimento de filamentos dentro das fibras de carbono do fio ou da folha unidirecional.

15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 8, 9 ou 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que antes da pirólise lenta, um estágio da relaxamento é realizado à ar em uma temperatura menor do que 200°C.

16. Método de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o estágio de relaxamento é realizado em uma temperatura que se encontra na escala de 160°C a 190°C.

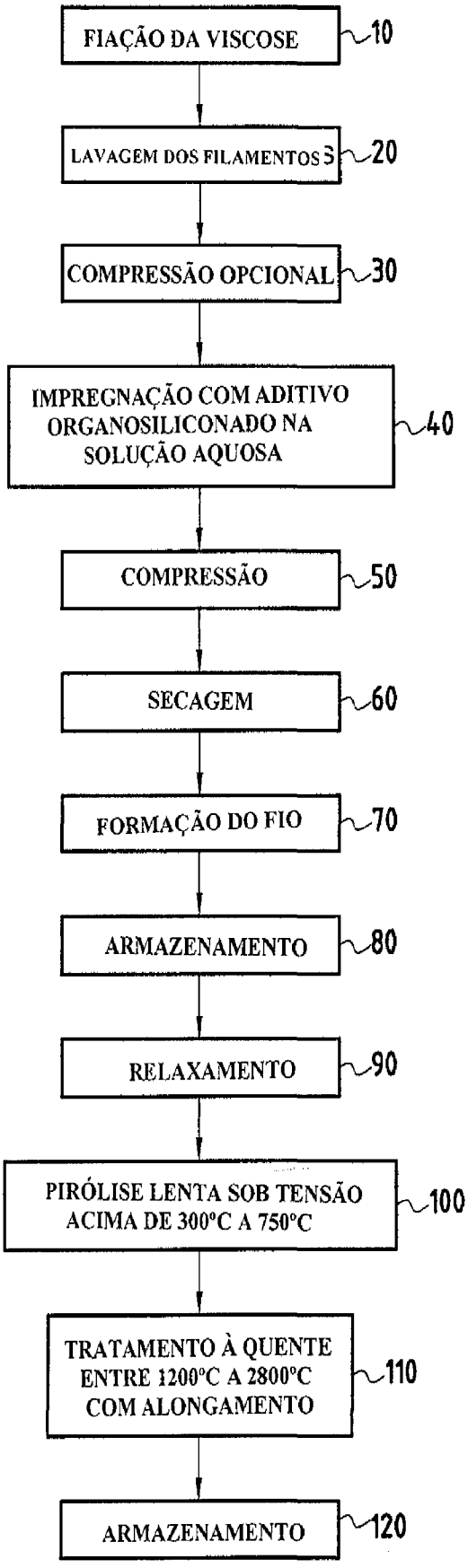

FIAÇÃO DA VISCOSE
10
LAVAGEM DOS FILAMENTOS
20
COMPRESSÃO OPCIONAL
30
IMPREGNAÇÃO COM ADITIVO ORGANOSILICONADO NA SOLUÇÃO AQUOSA
40
COMPRESSÃO
50
SECAGEM
60
FORMAÇÃO DO FIO
70
ARMAZENAMENTO
80
RELAXAMENTO
90
PIRÓLISE LENTA SOB TENSÃO ACIMA DE 300°C A 750°C
100
TRATAMENTO À QUENTE ENTRE 1200°C A 2800°C COM ALONGAMENTO
110
ARMAZENAMENTO
120

FIG.1

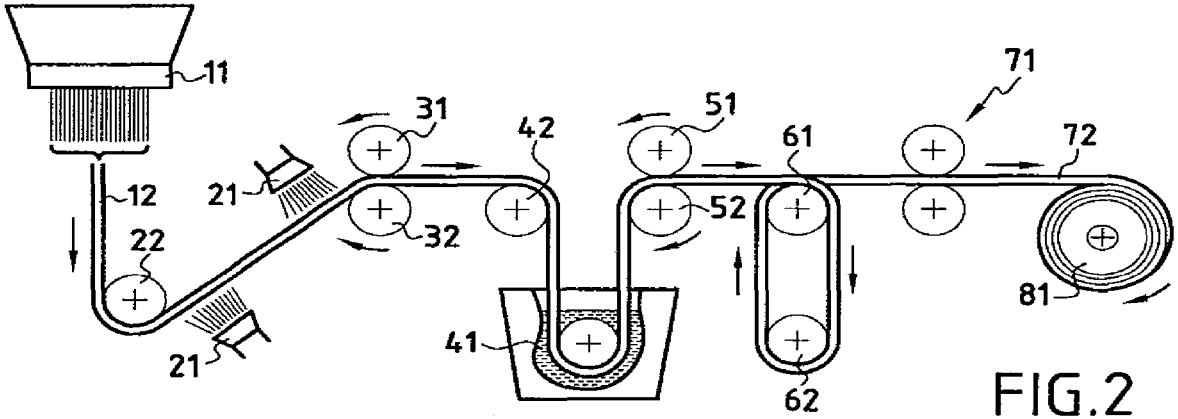

11
12
21
22
21
31
32
42
41
51
52
61
62
71
72
81

FIG.2

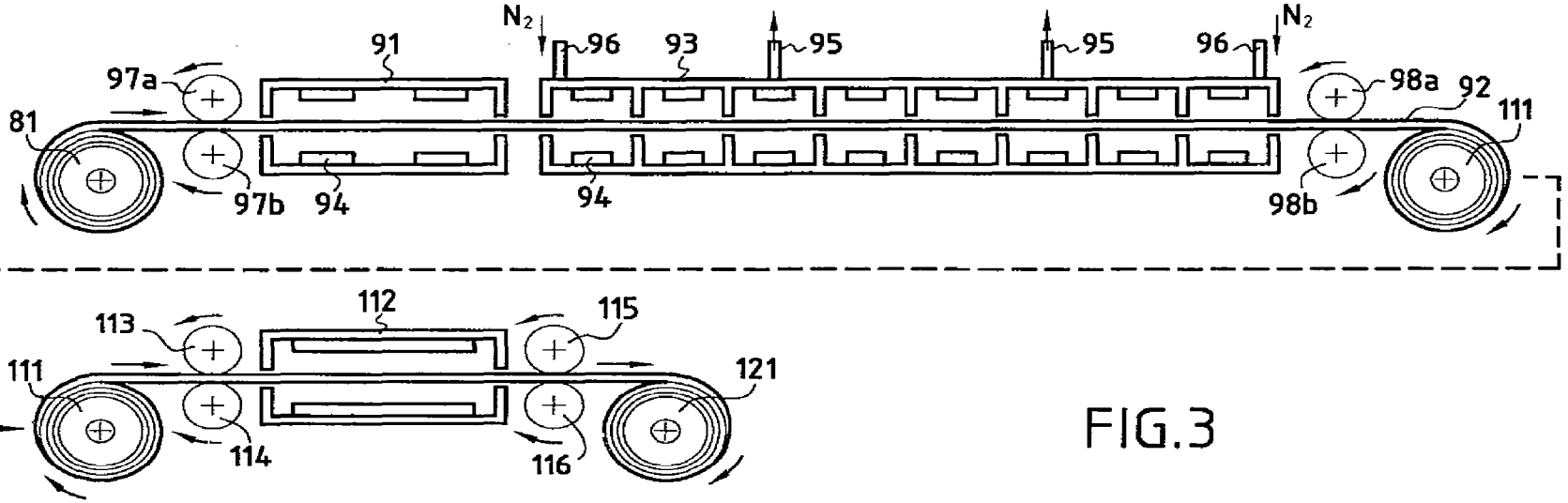

N2
91
96
93
95
95
96
N2
97a
98a
92
111
81
97b
94
94
98b
112
113
115
111
121
114
116

FIG.3

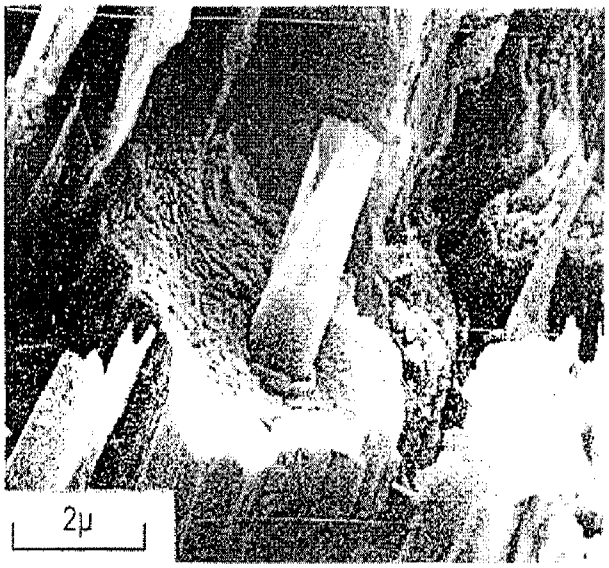


FIG.4

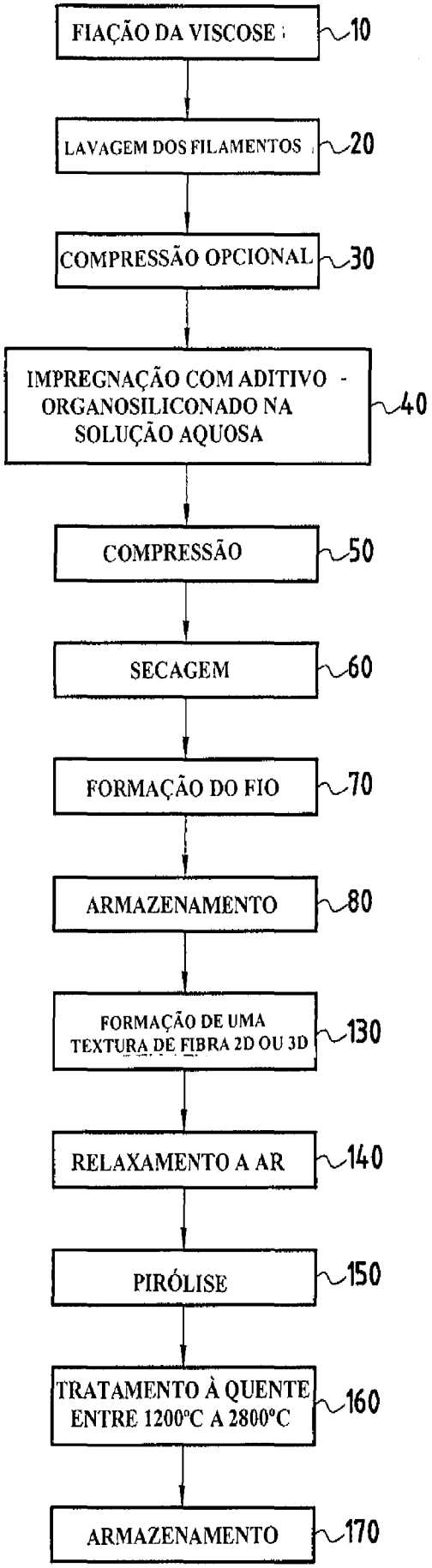

FIAÇÃO DA VISCOSE
10
LAVAGEM DOS FILAMENTOS
20
COMPRESSÃO OPCIONAL
30
IMPREGNAÇÃO COM ADITIVO - ORGANOSILICONADO NA SOLUÇÃO AQUOSA
40
COMPRESSÃO
50
SECAGEM
60
FORMAÇÃO DO FIO
70
ARMAZENAMENTO
80
FORMAÇÃO DE UMA TEXTURA DE FIBRA 2D OU 3D
130
RELAXAMENTO A AR
140
PIRÓLISE
150
TRATAMENTO À QUENTE ENTRE 1200°C A 2800°C
160
ARMAZENAMENTO
170

FIG.5

RESUMO

"MÉTODO DE OBTENÇÃO DE UMA TEXTURA DE FIBRA DE CARBONO DE UM PRECURSOR DE CELULOSE".

Um método de obter texturas de fibra de carbono de um precursor da celulose inclui as etapas de:

- fiação de filamentos de celulose(12) de uma solução viscose ou de uma solução de celulose;
- sujeitando os filamentos de celulose a lavagem com água (21);
- impregnando os filamentos de celulose lavados e não-secos com uma emulsão aquosa (41) de um aditivo organosiliconado;
- secando os filamentos de celulose impregnados; e
- obtendo uma textura da fibra composta de filamentos de celulose impregnados e secos antes da carbonizando.