



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 969 780**

⑮ Int. Cl.:

D01F 9/17 (2006.01)
D01F 9/145 (2006.01)
C07G 1/00 (2011.01)
C08L 95/00 (2006.01)
C08L 97/00 (2006.01)
C08H 7/00 (2011.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.11.2013 PCT/US2013/068388**
⑦ Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14078120**
⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2013 E 13854547 (0)**
⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024 EP 2920344**

⑮ Título: **Fibras de carbono derivadas de lignina/residuo de carbono**

⑩ Prioridad:

16.11.2012 US 201261727190 P

④ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2024

⑬ Titular/es:

**GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC.
(100.0%)
982 Keynote Circle
Brooklyn Heights, OH 44131, US**

⑬ Inventor/es:

**ADRIANOWYCZ, OREST, L.;
ALNASLEH, BASSAM, KAMAL;
CHANG, CHING-FENG;
GUL, OMER;
HAUSNER, ANDREW, ADAM y
MILLER, ROBERT, E.**

⑬ Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 969 780 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

Fibras de carbono derivadas de lignina/residuo de carbono

5 La explicación se refiere al campo de las fibras de carbono y métodos para elaborar fibras de carbono y más específicamente al campo de elaboración de fibras de carbono en el que la lignina es un precursor para la elaboración de la fibra de carbono.

10 Las fibras de carbono se desarrollaron por primera vez en 1958. Desde entonces, las fibras de carbono han encontrado uso en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo, por ejemplo, aislamiento, materiales compuestos reforzados, filtración de gases de alta temperatura, y aditivos en electrodos de grafito.

15 La lignina, un subproducto industrial de la elaboración de papel sin madera, es uno de los polímeros de base orgánica más abundantes en la tierra. La lignina es renovable, fácilmente disponible y relativamente barata. Actualmente existe un mercado limitado para la lignina. De hecho, menos del 2% de la lignina disponible se usa en la fabricación de materiales industriales o productos químicos. La lignina es un poliol polaromátrico con reticulación extensa e interacciones inter- e intramoleculares fuertes, por tanto, su estructura química es muy compleja. La lignina no modificada a menudo posee una viscoelasticidad deficiente y un flujo de fusión termoplástico debido a estas interacciones. Aparte de estas características físicas, la lignina también es 20 altamente inmiscible e incompatible con medios no polares. Con esta explicación se describe la producción de fibras de carbono que comprenden mezclas de residuos a base de carbono no polares y lignina.

25 En el documento KR20110116604 se explica un precursor compuesto a base de lignina para fibra de carbono y un método para fabricar fibras de carbono a base de lignina usando el precursor.

30 En el documento JPH04194029 se explica un método para crear una fibra que implica añadir fenol a la lignina, calentar la mezcla resultante, proporcionar lignina fenolada, añadir una brea específica a esta, calentar la mezcla en una atmósfera no oxidante, hilar en estado fundido la lignina pesada preparada, infusionarse y quemar la fibra formada.

Breve descripción

35 Se explica en la presente memoria un método para elaborar una fibra de carbono que comprende la esterificación de un precursor de lignina con un ácido, anhídrido de ácido o haluro de acilo, formando de este modo una lignina de T_g reducida que puede ser un éster de lignina. Mezclar la lignina de T_g reducida con un residuo de carbono seleccionado del grupo de materia prima a base de hulla, materia prima a base de petróleo y asociaciones de estas, formando de ese modo una mezcla precursora de fibra; e hilar la mezcla precursora de fibra en una fibra.

40 También se explica en la presente memoria un método para elaborar una fibra de carbono que comprende la esterificación de una lignina con un derivado de ácido, formando de ese modo una lignina de T_g reducida. Mezclar la lignina de T_g reducida con una brea, formando de ese modo una mezcla precursora de fibra; e hilar la mezcla precursora de fibra en una fibra.

45 De acuerdo con la invención, se proporciona un método para elaborar una fibra de carbono que comprende disminuir la T_g de un material de lignina en donde la disminución comprende la esterificación de la lignina con un compuesto ácido o derivado de ácido que tiene al menos uno de los siguientes: un grupo etilo o cadena alquílica más larga, un grupo aromático, y asociaciones de estos o comprende hacer reaccionar la lignina con un agente alquilante, formando de ese modo una lignina de T_g reducida. Mezclar la lignina de T_g reducida con un residuo de carbono, formando de ese modo una mezcla precursora de fibra; e hilar la mezcla precursora de fibra en una fibra.

55 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan realizaciones de la explicación y proporcionan una visión general o marco de comprensión de la naturaleza y el carácter de la invención como se reivindica.

Breve descripción de los dibujos

60 Figura 1: DSC de lignina y brea 90SP

Figura 2: Exploraciones DSC de lignina(s) esterificada(s)

Figura 3: Exploraciones DSC y asociación de LA y brea 150SP

65 Figura 4: Exploraciones DSC asociaciones de LB y LH 1:1 con brea 150 SP

Figura 5: Imagen SEM de fibras de LA / brea 90 SP

Figuras 6A y 6B: Comparación de las fibras de LA, LB / brea

5 Descripción detallada

Los conceptos explicados en la presente memoria se refieren al uso de lignina como un precursor para productos de carbono, en particular, como un precursor para elaborar fibra de carbono.

10 Las fuentes típicas de lignina incluyen Weyerhaeuser Co. del Estado de Washington, Lignol Innovations of British Columbia, Canadá, Mascoma of Lebanon, Nuevo Hampshire, Virdia of Redwood City, California, y Fibria Cellulose de Sao Paulo, Brasil.

15 Las ligninas se pueden agrupar en tres clases amplias: ligninas de madera blanda o coníferas (gimnosperma), madera dura (angiosperma dicotiledónea), y ligninas de hierba o planta anual (angiosperma monocotiledónea) y asociaciones de estas. La lignina también se puede preparar a partir de otros tipos de biomasa, incluyendo hierbas, y lotes consistentes de materiales ricos en lignina recuperados a partir de los materiales de desecho en procesos para hacer cerveza o de biorrefinería a gran escala. Un ejemplo del precursor de lignina incluye lignina alcalina de madera blanda que puede obtenerse a partir del licor negro de procesos de pulpa alcalina de madera blanda. En la fabricación de pulpa de madera, algunas de las ligninas y hemicelulosas se solubilizan y se separan de la celulosa. El licor negro del proceso de reducción a pulpa es la lignina solubilizada y hemicelulosa.

20 Los materiales de partida de madera dura incluyen Acacia; Afzelia; *Synsepalum dulcificum*; Albizia; aliso (p. ej., *Alnus glutinosa*, *Alnus rubra*); madera de manzano; madroño; fresno (p. ej., *F. nigra*, *F. quadrangulata*, *F. excelsior*, *F. pennsylvanica lanceolata*, *F. Latifolia*, *F. profunda*, *F. americana*); chopo (p. ej., *P. grandidentata*, *P. tremula*, *P. tremuloides*); cedro rojo australiano (*Toona ciliata*); Ayna (*Distemonanthus benthamianus*); balsa (*Ochroma pyramidalis*); tilo (p. ej., *T. americana*, *T. heterophylla*); haya (p. ej., *F. sylvatica*, *F. grandifolia*); abedul; (p. ej., *Betula populifolia*, *B. nigra*, *B. papyrifera*, *B. lenta*, *B. alleghaniensis*/*B. lutea*, *B. pendula*, *B. pubescens*); falso ébano; granadillo; Bocote; Boxelder; madera de boj; palo de Brasil; bubinga; castaño de indias (p. ej., *Aesculus hippocastanum*, *Aesculus glabra*, *Aesculus flava*/*flesculus octandra*); nogal blanco; Catalpa; cerezo (p. ej., *Prunus serotina*, *Prunus pennsylvanica*, *Prunus avium*); Crabwood; castaño; Coachwood; Cocobolo; corcho; álamo (p. ej., *Populus balsamifera*, *Populus deltoides*, *Populus sargentii*, *Populus heterophylla*); árbol del pepino; cornejo (p. ej., *Cornus florida*, *Cornus nuttallii*); ébano (p. ej., *Diospyros kurzii*, *Diospyros Melanida*, *Diospyros crassiflora*); olmo (p. ej., *Ulmus americana*, *Ulmus procera*, *Ulmus thomasii*, *Ulmus rubra*, *Ulmus glabra*); eucalipto; Greenheart; grenadilla; árbol gomífero (p. ej., *Nyssa sylvatica*, *Eucalyptus globulus*, *Liquidambar styraciflua*, *Nyssa aquatica*); nogal americano (p. ej., *Carya alba*, *Carya glabra*, *Carya ovata*, *Carya laciniosa*); carpe, carpe lupulino; Ipe; iroko; palo de hierro (p. ej., *Bangkirai*, *Carpinus caroliniana*, *Casuarina equisetifolia*, *Chorisia speciosa*, *Subargentea*, *Copaifera spp.*, *Eusideroxylon zwageri*, *Guajacum officinale*, *Guajacum sanctum*, *Hopea odorata*, Ipe, *Krugiodendron ferreum*, *Lyonothamnus lyonii* (*L. floribundus*), *Mesua ferrea*, *Olea spp.*, *Olneya tesota*, *Ostrya virginiana*, *Parrotia persica*, *Tabebuia serratifolia*); Jacaranda; Jotoba; Lacewood; laurel; Limba; Lignum vitae; algarrobo (p. ej., *Robinia pseudacacia*, *Gleditsia triacanthos*); caoba; arce (p. ej., *Acer saccharum*, *Acer nigrum*, *Acer negundo*, *Acer rubrum*, *Acer saccharinum*, *Acer pseudoplatanus*); meranti; mpingo; roble (p. ej., *Quercus macrocarpa*, *Quercus alba*, *Quercus stellata*, *Quercus bicolor*, *Quercus virginiana*, *Quercus michauxii*, *Quercus prinus*, *Quercus muehlenbergii*, *Quercus chryssolepis*, *Quercus lyrata*, *Quercus robur*, *Quercus petraea*, *Quercus rubra*, *Quercus velutina*, *Quercus laurifolia*, *Quercus falcata*, *Quercus nigra*, *Quercus phellos*, *Quercus texana*); Obeche; Okoume; mimo de Oregon; laurel de la bahía de California; peral; álamo blanco (p. ej., *P. balsamifera*, *P. nigra*), álamo híbrido (*Populus x Canadensis*); Ramin; cedro rojo; palisandro; Sal; sándalo, sasafrás; madera satinada; roble sedoso; Silver Wattle; madera de serpiente; madero agrio; cedro español; sicomoro americano; teca; nogal (p. ej., *Juglans nigra*, *Juglans regia*); sauce (p. ej., *Salix nigra*, *Salix alba*); álamo amarillo (*Liriodendron tulipifera*); bambú; Palmwood; y asociaciones/híbridos de estos.

55 Por ejemplo, los materiales de partida de madera dura se pueden seleccionar de acacia, álamo, haya, eucalipto, arce, abedul, árbol gomífero, roble, álamo, y asociaciones/híbridos de estos, preferiblemente de *Populus spp.* (p. ej., *Populus tremuloides*), *Eucalyptus* spp. (p. ej., *Eucalyptus globulus*), *Acacia* spp. (p. ej., *Acacia dealbata*), y asociaciones/híbridos de estos.

60 Los materiales de partida de madera blanda incluyen Araucaria (por ejemplo, *A. cunninghamii*, *A. angustifolia*, *A. araucana*); cedro de madera blanda (por ejemplo, *Juniperus virginiana*, *Thuja plicata*, *Thuja occidentalis*, *Chamaecyparis thyoides*, *Callitropsis nootkatensis*); ciprés (por ejemplo, *Chamaecyparis*, *Cupressus Taxodium*, *Cupressus arizonica*, *Taxodium distichum*, *Chamaecyparis Tsuga*, *Chamaecyparis lawsoniana*, *Cupressus sempervirens*); abeto Douglas de las Montañas Rocosas; tejo europeo; abeto (p. ej., *Abies Balsamea*, *Abies alba*, *Abies procera*, *Abies amabilis*); cicuta (por ejemplo, *Tsuga canadensis*, *Tsuga mertensiana*, *Tsuga heterophylla*); Kauri; Kaya; alerce (por ejemplo, *Larix decidua*, *Larix kaempferi*, *Larix laricina*, *Larix occidentalis*); pino (por ejemplo, *Pinus nigra*, *Pinus banksiana*, *Pinus contorta*, *Pinus radiata*,

Pinus ponderosa, Pinus resinosa, Pinus sylvestris, Pinus strobus, Pinus monticola, Pinus lambertiana, Pinus taeda, Pinus palustris, Pinus rigida, Pinus echinata); secoya; rimu; pícea (por ejemplo, *Picea abies, Picea mariana, Picea rubens, Picea sitchensis, Picea glauca*); Sugi; y asociaciones/híbridos de estos.

- 5 Por ejemplo, los materiales de partida de madera blanda que se pueden usar en la presente memoria incluyen cedro; abeto; pino; pícea; y asociaciones de estos. Los materiales de partida de madera blanda pueden seleccionarse entre pino de incienso (*Pinus taeda*) pino radiata, pino de Jack, pícea (por ejemplo, blanca, interior, negra), abeto Douglas, *Pinus sylvestris, Picea abies*, y asociaciones/híbridos de estos. Además, los materiales de partida de madera blanda pueden seleccionarse de pino (por ejemplo, *Pinus radiata, Pinus taeda*); pícea; y asociaciones/híbridos de estos.

10 Un método explicado en la presente memoria incluye elaborar un producto de carbono. El método incluye la esterificación de un precursor de lignina con un ácido para formar un éster de lignina con una temperatura de transición vítrea reducida ("lignina de T_g reducida"). Se usa un ácido en la presente memoria se pueden describir compuestos que convencionalmente se consideran ácidos, tales como un ácido orgánico, o ácidos grasos, o derivado de ácido, incluyendo derivados de ácido graso, anhídridos de ácido, compuestos halogenados, (tales como, entre otros, haluros de acilo y/o haluros de alquilo), y asociaciones de estos. El ácido puede incluir un grupo alquilo o un grupo aromático. En una realización particular, el ácido puede comprender un ácido que tenga una cadena alquílica más larga que el ácido acético. En otra realización, el ácido puede incluir un grupo etilo o una cadena alquílica más larga. En una realización adicional, el ácido incluye al menos un grupo propilo. Un ejemplo preferido de un ácido adecuado incluye un ácido graso, típicamente un ácido que tiene aproximadamente cuatro (4) a veintidós (22) átomos de carbono y que tiene un grupo carboxilo terminal (-COOH). Un ejemplo preferido de un haluro de acilo es un cloruro de acilo.

15 25 Un ejemplo de un catalizador opcional que se puede usar incluye una amina terciaria, aunque otros compuestos también pueden ser catalizadores adecuados. Un beneficio que se puede realizar usando dicho catalizador incluye inhibir las reacciones de reticulación térmica de la lignina y/o la reticulación catalizada por ácido de la lignina. Una clase general de catalizadores adecuados para las reacciones de esterificación explicadas incluye aminas orgánicas, en particular, aminas terciarias tales como trietilamina, trimetilamina, 30 diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno, (DBU) y piridina. Un intervalo de temperatura preferido para la reacción es de aproximadamente 0 °C a 100 °C. En una realización del método anterior, la esterificación de la lignina para producir una lignina de T_g reducida se puede realizar usando anhídridos de ácido, cloruros de acilo o ácidos carboxílicos. La esterificación se puede llevar a cabo típicamente en presencia de un catalizador ácido adecuado tal como ácido sulfúrico o un ácido de Lewis (cloruro de cinc), o usando un catalizador de base tal como piridina, trietilamina, 1-metilimidazol, dimetilaminopiridina (aunque el catalizador no es necesario). Disolventes tales como n-metilpirrolidinona, dimetilsulfóxido, piridina, dioxano o acetona se pueden usar para disolver la lignina si así se desea. Las concentraciones para la lignina en disolvente pueden depender tanto del disolvente como del peso molecular de la lignina. Las concentraciones adecuadas de la lignina pueden ser de aproximadamente el 1% al 50% en peso, más estrechamente del 10% al 30% en peso, y preferiblemente aproximadamente el 20% en peso. La reacción de esterificación puede proceder a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente. La esterificación completa de la lignina puede conseguirse realizando la reacción desde tan poco como aproximadamente 15 minutos hasta aproximadamente 24 horas. Preferiblemente, el tiempo de reacción es de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente cuatro (4) horas.

45 40 En una realización, los ejemplos de agentes de esterificación que son útiles para producir la lignina de T_g reducida descrita en la presente memoria incluyen, anhídrido propiónico, anhídrido hexanoico, anhídrido acético, anhídrido butírico, anhídrido valérico, ácido hexanoico, anhídrido láurico y anhídrido esteárico.

50 55 60 La lignina de T_g reducida se mezcla con un residuo de carbono. El residuo de carbono puede seleccionarse del grupo de materias primas a base de hulla, materias primas a base de petróleo y asociaciones de estas. La mezcla forma una mezcla precursora de producto de carbono. Los ejemplos de residuo de carbono incluyen productos a base de petróleo tales como aceite decantado y brea de petróleo, así como productos a base de hulla tales como destilado de alquitrán de hulla, brea de alquitrán de hulla, brea en mesofase, brea isotrópica, y asociaciones de estos de cualquiera de los productos a base de petróleo y hulla anteriores. Otro ejemplo de una lista no exhaustiva de residuos de carbono incluye aceite decantado, breas a base de aceite decantado, breas de alquitrán de hulla, breas de petróleo, destilados de alquitrán de hulla y asociaciones de estos. Un ejemplo de un producto de carbono que se puede elaborar a partir de dicha mezcla precursora incluye una fibra de carbono. Los ejemplos y las descripciones anteriores de un residuo de carbono son aplicables a todas las realizaciones explicadas en la presente memoria que incluyen un residuo de carbono.

65 En una realización opcional particular, la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono tienen una T_g similar. Una T_g similar como se usa en la presente memoria para describir dos compuestos que tienen una T_g dentro de 75 °C uno del otro, preferiblemente dentro de 65 °C uno del otro, más preferiblemente dentro de 60 °C uno del otro, aún más preferiblemente dentro de aproximadamente 50 °C uno del otro, más preferiblemente dentro de 45 °C uno del otro.

En otra realización opcional particular, la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono tienen polaridades compatibles o, en otras palabras, la polaridad de la lignina ha descendido mediante modificación química. Un beneficio de los componentes que tienen polaridades compatibles puede ser que los componentes estén en el estado viscoelástico compatible como se desee. Un ejemplo de esto es que los compuestos estén ambos en el estado líquido antes del hilado de la mezcla de la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono en una fibra. Aunque no está ligado a ninguna teoría particular, se cree que la esterificación de la lignina reducirá la polaridad de la lignina, disminuyéndola de este modo a una polaridad más cercana a la del residuo de carbono, por ejemplo, la brea, y los dos (2) materiales serán más compatibles.

5

10

15

20

25

30

35

En una realización opcional adicional, se prefiere que la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono, por ejemplo, la brea, tengan una viscosidad similar en un intervalo de temperatura preferido. Un ejemplo de un intervalo de temperatura similar puede ser el intervalo de temperatura en el que la mezcla se hila en una fibra, establecido alternativamente como el intervalo de temperatura de operación de la hiladora. Un beneficio de esta realización particular es que los dos precursores que tienen la viscosidad similar a la establecida anteriormente ayudan con la miscibilidad de los precursores entre sí. En una realización preferida adicional, la miscibilidad es aceptable antes del hilado y según sea necesario durante el hilado para la formación de la fibra.

La presente invención incluye un método para elaborar una fibra de carbono al disminuir la T_g de un material de lignina, formando de ese modo una lignina de T_g reducida. El método incluye además mezclar la lignina de T_g reducida con un residuo de carbono, formando de ese modo una mezcla precursora de carbono. El método también incluye hilar el material precursor de carbono como se describe a continuación. La T_g de la lignina se reduce haciendo reaccionar la lignina con un compuesto de agente de alquilación o mediante la esterificación descrita anteriormente. La T_g de la lignina puede reducirse mediante alquilación de la lignina. La alquilación de la lignina se puede realizar con una serie de agentes alquilantes que incluyen, entre otros, por ejemplo, dimetilsulfato, $((CH_3)_2SO_4$, carbonato de dimetilo, o un haluro de alquilo en presencia de una base apropiada tal como 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO).

En cuanto a la reacción de esterificación, la descripción anterior con respecto al ácido se aplica igualmente a este método. Preferiblemente, en el caso del uso del agente de alquilación, la lignina se forma en un éter de lignina mediante alquilación de las funciones fenol.

La descripción anterior con respecto a la similitud entre la T_g de la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono, la polaridad de la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono y la viscosidad de cada precursor se aplican igualmente a este método también.

Las realizaciones particulares anteriores no son mutuamente excluyentes entre sí.

40

En el caso de elaborar una fibra de carbono, la mezcla precursora se hilará en una fibra. El método no está limitado a ningún método particular de hilado. Todos los métodos explicados a continuación para hilar la fibra son aplicables a este método. Este tipo de fibra puede denominarse fibra "verde".

45

50

Otro método explicado en la presente memoria incluye la etapa de la esterificación de una lignina con un derivado de ácido tal como un anhídrido de ácido o un compuesto halogenado, formando de ese modo una lignina de T_g reducida. La lignina de T_g reducida se mezcla con una brea, formando de ese modo una mezcla precursora de fibra. La brea puede ser un producto a base de petróleo o hulla. La mezcla precursora de fibra puede hilarse en una fibra. La descripción anterior de un ácido también se aplica a este método. En una realización particular, el ácido incluye al menos uno de los siguientes: un grupo propilo o cadena alquílica más larga, un grupo aromático y asociaciones de estos. En ciertas realizaciones, el ácido puede incluir un compuesto halogenado, anhídridos de ácido y asociaciones de estos.

A la descripción anterior con respecto a la similitud de la viscosidad de T_g y la polaridad de la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono también se aplica este segundo método explicado.

55

Los métodos explicados en la presente memoria incluyen hilar el material precursor de fibra en una fibra. Las reivindicaciones citadas en la presente memoria no se limitan a ningún tipo particular de hilado. Los ejemplos adecuados de cómo un material puede hilarse en una fibra incluyen hilado en estado fundido, hilado en húmedo (hilado en disolución A.K.A.), hilado en húmedo por chorro seco o hilado centrífugo. El material hilado en una fibra puede denominarse "fibra verde", antes de que la fibra se stabilice.

60

La hilatura en húmedo es el proceso más antiguo. Se usa para sustancias formadoras de fibras que se han disuelto en un disolvente. Las hileras se sumergen en un baño químico y a medida que los filamentos emergen precipitan de la solución y se solidifican.

65

En el hilado en húmedo por chorro seco, el precursor se extruye en forma de fibra desde una hilera en un espacio de aire y a través de un espacio de aire y luego en un baño de coagulación en el que el precursor se

coagula en una fibra. El pase a través del espacio de aire está bajo cierta tensión y atracción por gravedad que crea cierta orientación de las moléculas precursoras en la dirección longitudinal de la fibra. El baño de coagulación también extrae el disolvente del precursor. Se aplica tensión a la fibra cuando sale del baño de coagulación. Esto estira la fibra, lo que mejora el grado de orientación de las moléculas precursoras en la dirección longitudinal de la fibra. La fibra puede pasar a través de las etapas de lavado para eliminar el disolvente residual y se seca.

En el hilado en estado fundido, el material se calienta por encima de su temperatura de fusión y luego se extruye de la hilera por fuerza mecánica. Las fibras hiladas se recogen por bobinado o por otros métodos.

El hilado centrífugo de fibras de carbono incluye el uso de un cabezal que tiene una cubierta exterior con una pluralidad de aberturas. Un material precursor se suministra al cabezal en forma continua o discontinua. El precursor puede precalentarse, calentarse dentro del cabezal o una asociación de este para aumentar la temperatura más allá del respectivo punto de ablandamiento. Cuando el cabezal se gira, la fuerza centrífuga dirige el material radialmente hacia afuera de las aberturas de la cubierta exterior. El material de fibra resultante se estabiliza y se carboniza.

Para una descripción adicional con respecto a las técnicas para formar una fibra, el contenido del sitio web <http://www.fibersource.com/f-tutor/techpag.htm> se incorpora en la presente memoria en su totalidad.

Si se desea, el hilado del material precursor de carbono puede tener lugar a una temperatura por encima de la T_g del material precursor. Adicional y opcionalmente, la hilatura puede tener lugar a una temperatura por encima del punto de ablandamiento del material precursor de carbono. Estas realizaciones opcionales se aplican a todos y cada uno de los métodos descritos antes igualmente por separado o en asociación.

La fibra puede estabilizarse para formar una fibra termoendurecible. Una forma en que la fibra puede estabilizarse es sometiendo la fibra a un ambiente oxidante durante un periodo de tiempo suficiente para termoendurecer la fibra.

En términos alternativos, las fibras pueden estabilizarse mediante una etapa de oxidación, tal como calentando las fibras a (200-300) °C en presencia de aire, para facilitar la reticulación intra- y/o intermolecular para producir fibras térmicamente estabilizadas, lo que evita el encogimiento, la fusión y la fundición en la carbonización. Los periodos de tiempo adecuados para que se produzca la estabilización se han indicado anteriormente.

Típicamente, las fibras estabilizadas se pueden convertir en fibra de carbono mediante un proceso de carbonización en una atmósfera inerte a temperaturas mayores que 400 °C, normalmente mayores que 800 °C, típicamente (1000-1500) °C. Sin limitarse a la teoría, se cree que, durante la carbonización, se están produciendo una serie de reacciones de condensación que van acompañadas de desgasificación y pérdida de peso. La carbonización da como resultado el aumento del contenido de carbono a cerca del 100%, la reducción del contenido de hidrógeno a cerca del 0%. La carbonización también puede reducir el contenido de heteroátomos.

Las ventajas de practicar uno o más de los métodos anteriores incluyen que las propiedades de la lignina se pueden modificar de una manera deseada. Si se desea, se pueden usar uno o más de los métodos anteriores para reducir la T_g de la lignina. Adicionalmente, se pueden usar uno o más de los métodos anteriores para ajustar la polaridad de la lignina. Además, se pueden usar uno o más de los métodos anteriores para mejorar la compatibilidad de la lignina con un residuo de carbono para procesamiento adicional.

Las temperaturas de transición vítreas para los compuestos se pueden medir en un calorímetro de barrido digital (DSC) Q200 de TA Instrument usando bandejas herméticas de aluminio T-Zero. Un método que se puede emplear incluye enfriar las muestras a 10 °C por minuto desde la temperatura ambiente hasta -70 °C, calentar la muestra a 20 °C por minuto hasta 170 °C, luego enfriar la muestra a 10 °C por minuto hasta -75 °C, y finalmente calentar la muestra a 20 °C por minuto hasta 200 °C. Las transiciones vítreas pueden registrarse en el segundo ciclo de calor y pueden obtenerse los espectros DSC y la temperatura de transición vítreas puede determinarse a partir de estos. La transición vítreas (T_g) se encuentra representando gráficamente la capacidad térmica en función de la temperatura. La T_g es una transición endotérmica de segundo orden, vista, así, como una transición escalonada (no un pico). La T_g se calcula en el punto medio de esta transición escalonada según se registra por el DSC.

Las aplicaciones de la fibra de carbono explicadas en la presente memoria incluyen un precursor para hacer aislamiento, fieltr, como un aditivo o relleno para lingotes o electrodos de grafito sintético, un ánodo de batería de iones de litio, que puede estar en forma monolítica o en polvo, un electrodo para una batería de flujo, fibras de carbono activado, tales como aquellos para un medio de almacenamiento de gas natural u otras aplicaciones para fibras de carbono activado, y rellenos o aditivos para materiales no conductores.

En el caso de hacer aislamiento, las fibras de carbono pueden manipularse en una conformación o

5 configuración deseada y asociarse con un aglutinante. El material compuesto de las fibras de carbono y el aglutinante puede carbonizarse luego y, si se desea, posteriormente grafitizarse. Si se desea, las etapas de carbonización y grafitización pueden completarse en recipientes de procesamiento separados y las etapas pueden separarse en el tiempo o en el mismo recipiente de procesamiento y una etapa puede comenzar inmediatamente después de la finalización de la primera etapa. El fieltró puede formarse de la misma manera. Una distinción puede ser que el precursor de fieltró no incluya la etapa de añadir el aglutinante a las fibras de carbono. Adicionalmente, el procesamiento de la elaboración del fieltró puede incluir opcionalmente el punzonado de las fibras de carbono una vez formadas en una conformación o configuración deseada. Las fibras de carbono se pueden formar en un polvo de tamaño deseado moliendo las fibras.

10 10 Del mismo modo, las fibras de carbono pueden ser un aditivo/relleno para cualquiera de grafito sintético o polímeros. En el caso del grafito sintético, las fibras de carbono pueden asociarse con coque y brea para producir un lingote de grafito preferido de elección. Cualquier tipo conocido de coque y brea se puede usar en 15 asociación. La mezcla de los tres (3) precursores se forma a una conformación deseada ("el lingote") y el lingote se carboniza luego y se grafitiza. Si se desea, el lingote carbonizado puede impregnarse con brea u otro agente impregnante carbonizable.

20 20 En el caso de una resina polimérica, la fibra de carbono se puede añadir a la resina en una forma húmeda para formar un polímero relleno. En una realización alternativa, la fibra puede formarse en una conformación deseada y usarse como columna vertebral para un artículo de material compuesto. En esta realización, el polímero se añade al artículo de carbono ya formado en una conformación deseada, formando de ese modo un producto preimpregnado. El producto preimpregnado se procesa subsecuentemente para formar un producto deseado.

25 25 Las diversas realizaciones descritas en la presente memoria se pueden practicar en cualquier asociación de estas. La descripción anterior permite que el experto en la técnica practique la invención. No se pretende detallar todas las posibles variaciones y modificaciones que resultarán evidentes para el experto en la técnica tras la lectura de la descripción. Se pretende, sin embargo, que todas dichas modificaciones y variaciones estén incluidas dentro del alcance de la invención que se define por las siguientes reivindicaciones. Las 30 realizaciones abarcan los elementos y las etapas indicadas en cualquier disposición o secuencia que sea efectiva para cumplir los objetivos previstos para la invención, a no ser que el contexto indique específicamente otra cosa.

Ejemplos

35 35 Las realizaciones explicadas en la presente memoria se describirán ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Materiales

40 40 La lignina comercialmente disponible y los derivados de lignina se secaron al vacío durante la noche (70 °C, 1,10 mmHg [28 pulg. Hg]) antes de su uso en todas las reacciones de esterificación. Se usaron 1-metilimidazol (1 MIM), piridina, 1,4-dioxano, dietil éter, éter de petróleo, bicarbonato de sodio, anhídrido acético, anhídrido butírico, anhídrido hexanoico y breas de alquitrán de hulla como se recibieron de fuentes disponibles 45 comercialmente.

Esterificación de lignina

50 50 Acetato de lignina (LA) En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron dos (2) gramos de lignina en cuatro (4) gramos de anhídrido acético y 0,25 ml de 1 MIM. La reacción se calentó en un baño de aceite a 60 °C (temperatura del aceite) y se dejó con agitación vigorosa durante cuatro (4) horas, en una atmósfera inerte de nitrógeno. La reacción se enfrió luego en un baño de hielo y se enfrió rápidamente con 100 ml de agua desionizada (DI). Se recogió el precipitado resultante mediante filtración al vacío. El precipitado se lavó tres veces con 100 ml de agua DI y se secó a vacío (70 °C, 1,10 mmHg [28 pulg. Hg]) durante doce (12) horas. Las reacciones de esterificación también se pueden realizar usando piridina u otras aminas terciarias como un catalizador.

60 60 (b) Butirato de lignina (LB) En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron dos (2) gramos de lignina en cuatro (4) gramos de anhídrido butírico y 0,25 ml de 1 MIM. La reacción se calentó en un baño de aceite a 60 °C (temperatura del aceite) y se dejó con agitación vigorosa durante cuatro (4) horas en una atmósfera inerte de nitrógeno. La reacción se enfrió luego en un baño de hielo y se enfrió rápidamente con 50 ml de éter. La solución etérea se lavó tres (3) veces con 50 ml de agua DI. Luego se añadió éter de petróleo (50 ml) a la solución etérea para sedimentar la lignina derivatizada. El precipitado se recuperó mediante filtración al vacío y se secó al vacío (70

°C, 1,10 mmHg [28 pulg. Hg]) durante doce (12) horas.

(c) Hexanoato de lignina (LH)

- 5 En un matraz de fondo redondo de 100 ml, se disolvieron 5 gramos de lignina en 10 ml de anhídrido hexanoico y 0,5 ml de 1 MIM. La reacción se calentó en un baño de aceite a 60 °C (temperatura del aceite) y se dejó con agitación vigorosa en una atmósfera inerte de nitrógeno. La reacción se enfrió luego a temperatura ambiente y se enfrió rápidamente con 200 ml de una solución de bicarbonato sódico al 1% calentada a 60 °C antes de la precipitación. La solución de bicarbonato se calentó a 60 °C antes de precipitar el hexanoato de lignina. Los precipitados se lavaron con solución de ácido clorhídrico 0,1 N para eliminar la piridina. La mezcla se filtró y se lavó repetidamente con agua para eliminar cualquier ácido residual. El filtrado se secó en un horno de vacío a 70 °C durante 24 horas para eliminar cualquier agua residual.

10 Mezclas de lignina/brea (control)

- 15 Antes de mezclar tanto la lignina como la brea, se trituraron en un polvo fino y se mezclaron hasta que ambos componentes se distribuyeron uniformemente. Las mezclas sólidas se calentaron luego hasta al menos 20 °C por encima del punto de ablandamiento de la brea y al menos 20 °C por encima de la T_g de la lignina. Todas las combinaciones se calentaron y se agitaron vigorosamente en una atmósfera de nitrógeno durante 30 20 minutos.

25 Análisis de DSC

- 30 El análisis térmico de las muestras se determinó en un modelo Perkin-Elmer DSC n.º de serie-4 equipado con una estación de datos de análisis térmico (TADS) usando cubetas de aluminio estándar. Se usó nitrógeno como gas de barrido. Las mediciones se hicieron en muestras de 10 mg en el intervalo de temperatura entre -10 °C y 200 °C a una velocidad de exploración de 10 °C/min. La temperatura de transición vítreo se notificó a partir de la segunda exploración de calentamiento, a menos que se indique lo contrario. La temperatura de transición vítreo (T_g) se tomó como la temperatura en el punto medio de la transición.

35 Punto de ablandamiento

- 40 Los puntos de ablandamiento ("SP") se midieron usando una célula de punto de goteo Mettler Toledo FP83HT. Se usaron velocidades de calentamiento iniciales de 10 °C/min para estimar groseramente el punto de ablandamiento dentro de 10 °C. La temperatura inicial se ajustó luego a 20 °C por debajo de este punto y la muestra se calentó luego a una velocidad de 2 °C/min para obtener un punto de ablandamiento más preciso. Las gotitas correspondientes se analizaron en cuanto a uniformidad y conformación.

45 Hilado en estado fundido

- 50 Se formaron fibras verdes a partir de combinaciones y lignina modificada mediante hilado en estado fundido empleando un extrusor de mezcla de laboratorio Dynisco (LME). Los experimentos de hilatura que implicaban mezclas de lignina no modificada y breas de diversos puntos de ablandamiento no tuvieron éxito en ningún intervalo de temperatura. Los experimentos de extrusión realizados a las temperaturas más bajas no ablandaron la combinación lo suficiente como para formar una fibra sólida continua. Los experimentos realizados a alta temperatura condujeron a la carbonización de la lignina antes de que ocurriera la fusión y aquí de nuevo no se pudo formar fibra de lignina. Las combinaciones de lignina esterificada y brea podrían fundirse y extruirse a temperaturas de 60-100 °C superiores a las T_g correspondientes de la combinación como se determina por análisis DSC o 20 °C por encima del punto de ablandamiento de la combinación. Las temperaturas por debajo de este intervalo conducen a fibras insuficientemente elásticas para la extrusión continua. Por ejemplo, se extruyeron fibras a partir de una brea de punto de ablandamiento de 150 °C (T_g 83,4 °C) a una temperatura de 165-170 °C.

55 Resultados y discusión

- 60 La lignina Kraft de madera blanda no modificada no muestra un punto de ablandamiento a temperaturas más allá de su transición vítreo. Al calentarse a temperaturas superiores a 250 °C, la lignina se ennegrecería y se carbonizaría. Las investigaciones en cuanto a la compatibilidad de la lignina con residuos a base de petróleo y hulla comenzaron con la preparación de mezclas compuestas de lignina Kraft de madera blanda y brea de alquitrán de hulla de punto de ablandamiento de 90 °C (90SP). La temperatura del punto de ablandamiento de la combinación aumentó con el aumento del porcentaje de lignina para las muestras con el 25% y el 33% de lignina en comparación con la muestra de brea de 90SP (Tabla 1). Era evidente, sin embargo, que los componentes eran altamente inmiscibles y no compatibles sin importar la concentración de la brea. Una mezcla 1:1 no mostró ningún punto de ablandamiento y el calentamiento de la mezcla 1:1 (50%) dio como resultado una suspensión de partículas de lignina sólidas en brea líquida. Concentraciones crecientes de brea dieron como resultado puntos de ablandamiento medibles, sin embargo, las gotitas obtenidas eran simplemente

partículas de lignina sólidas encapsuladas en brea sólida.

Tabla 1. SP de combinaciones de lignina / brea 90SP

Combinación	% Lignina	SP °C	Fundible
SWKL*	100	Ninguno	No
Lignina / brea 90SP	50	Ninguno	No
Lignina / brea 90SP	33	137,9	Sí
Lignina / brea 90SP	25	119,1	Sí
Brea 90 SP	0	92	Sí

*Lignina Kraft de madera blanda (por sus siglas en inglés)

- 5 El análisis DSC de las combinaciones mencionadas anteriormente solo muestra distintas transiciones vítreas de la brea y las transiciones vítreas de la combinación no pudieron detectarse, Figura 1. Aunque no está limitado por la teoría, se cree que la incompatibilidad de la lignina no modificada puede surgir de su alta polaridad relativa debido a las funciones hidroxilo, y el alto grado de interacciones inter- e intramoleculares que surgen de la unión de hidrógeno de estos mismos grupos funcionales. Estas dos propiedades físicas pueden conducir a una deficiente miscibilidad en medios no polares y baja viscoelasticidad. Se cree que la esterificación de la lignina, así como la alquilación altera la polaridad, la viscoelasticidad y la temperatura de transición vítreas; asimismo, la transición vítreas puede ajustarse dependiendo del resto esterificante o alquilante empleado.
- 10 15 Derivados de lignina esterificados que incluyen acetato de lignina (LA), butirato de lignina (LB) y hexanoato de lignina (LH) se funden todos suavemente al calentarse sin la producción de compuestos volátiles. Los puntos de ablandamiento de los correspondientes derivados de lignina se dan en la Tabla 2.

Tabla 2. Punto de ablandamiento frente a T_g

Derivado de lignina	Punto de ablandamiento, °C	Transición vítreas, °C
Ligninas Kraft no modificadas	Ninguno	176-200
Hexanoato de lignina	123,7	72,7
Butirato de lignina	174,4	100,3
Acetato de lignina	192,5	124,4

- 20 25 Es evidente que existe una clara correlación, entre la longitud de la cadena carbonada empleada en la esterificación, y la correspondiente T_g y el punto de ablandamiento del polímero de lignina resultante. Este descenso lineal de la temperatura de transición vítreas de los ésteres de lignina parece deberse principalmente al aumento del volumen libre. Las gotitas obtenidas a partir de las mediciones del punto de ablandamiento de las ligninas modificadas fueron uniformes y continuas; similares a las obtenidas a partir de brea pura. Las ligninas esterificadas mostraron temperaturas de transición vítreas en un amplio intervalo como se muestra en la Figura 2. La temperatura de transición vítreas (T_g) se tomó como la temperatura en el punto medio de la transición.
- 30 35 Habiendo obtenido derivados de lignina viscoelástica, se examinó la compatibilidad de estos polímeros con la brea usando análisis DSC. Se cree que la compatibilidad de estas mezclas depende tanto de la transición vítreas de ambos componentes como del porcentaje de cada componente en la mezcla. Las fibras de las mezclas de LA y 90SP se pudieron extraer de la combinación fundida. La brea 90SP presentó una transición vítreas de 37,8 °C, y se cree que las breas de punto de ablandamiento que tenían temperaturas T_g más altas pueden ser más compatibles con las ligninas modificadas.

40 45 Se prepararon mezclas 1:1 que consistían en LA, LB, LH y brea de punto de ablandamiento a 150 °C (150SP) y se analizaron por DSC. La brea 150SP presentó una T_g de 76,5 °C en comparación con LA que tenía una T_g de 124,4 °C. La combinación de brea resultante obtenida fue más quebradiza con una superficie gruesa en comparación con las mezclas de brea 150SP con LB y LH. La exploración DSC de la combinación muestra transiciones separadas tanto para la brea como para LA (Figura 3).

Las combinaciones de brea obtenidas a partir de mezclas 1:1 de LH, LB y brea 150SP mostraron temperaturas de transición vítreas de 72,7 °C y 79,1 °C, respectivamente (Figura 4).

Hilado en estado fundido

Las combinaciones compuestas de combinaciones de lignina no modificadas, brea de alquitrán de hulla, brea de petróleo no pudieron hilarse en estado fundido y a menudo llevaron a carbonización. La esterificación de la lignina mejoró drásticamente la viscoelasticidad de la lignina y permitió que estos tipos de polímeros se

fundieran y se estiraran en fibras. Por ejemplo, se podían obtener fibras de carbono verdes mediante hilado en estado fundido de una combinación que consistiera en una brea 90SP y LA a temperaturas entre 160-170 °C. Las fibras obtenidas eran quebradizas y no se podían estirar a una velocidad no mayor que 305 cm/minuto (10 pies/min) (Figura 5).

5 Cabe destacar que las fibras obtenidas a partir de combinaciones de butirato de lignina y brea 90SP se pudieron estirar a velocidades más rápidas ([457-610 cm/min] 15-20 pie/min) y eran mucho menos frágiles que las fibras obtenidas a partir de la mezcla de LA y brea 90SP. Se cree que la esterificación con una cadena alquílica más larga hizo descender adicionalmente la polaridad y la transición vítreo permitiendo la formación de fibras más densas más uniformes para estirar (Figuras 6A y 6B).

10 El análisis de lignina Kraft de madera blanda y combinaciones de residuos de carbono demostró la incompatibilidad de estos dos polímeros. Sin embargo, se encontró que la compatibilidad de lignina y brea podría aumentarse drásticamente a través de esterificación. Se investigaron las propiedades térmicas de ligninas esterificadas y sus combinaciones correspondientes con brea. Se cree que la compatibilidad de ésteres de lignina con brea depende de la temperatura de transición vítreo de ambos componentes. Se observó que las combinaciones con características de flujo de fusión superiores se obtuvieron cuando las combinaciones constituyeron componentes de transición vítreo y polaridad similares.

- 15 20 La descripción anterior permite que el experto en la técnica practique la invención. No se pretende detallar todas las posibles variaciones y modificaciones que resultarán evidentes para el experto en la técnica tras la lectura de la descripción. Se pretende, sin embargo, que todas dichas modificaciones y variaciones estén incluidas dentro del alcance de la invención que se define por las siguientes reivindicaciones.
- 25 Así, aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención de un método nuevo y útil para elaborar fibra de carbono, no se pretende que tales referencias se interpreten como limitaciones sobre el alcance de esta invención excepto como se expone en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para elaborar una fibra de carbono que comprende:
 - 5 a. disminuir la T_g de un material de lignina, en donde la disminución comprende la esterificación de la lignina con un compuesto ácido o derivado de ácido que tiene al menos uno de los siguientes: un grupo etilo o cadena alquílica más larga, un grupo aromático, y asociaciones de estos o comprende hacer reaccionar la lignina con un agente alquilante, formando de ese modo una lignina de T_g reducida;
 - 10 b. mezclar la lignina de T_g reducida con un residuo de carbono, formando de ese modo una mezcla precursora de fibras; e
 - c. hilar la mezcla precursora de fibras en una fibra.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en donde la disminución comprende hacer reaccionar la lignina con un compuesto que tiene al menos uno de los siguientes: un grupo propilo o cadena alquílica más larga, un grupo aromático y asociaciones de estos.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en donde la disminución comprende hacer reaccionar la lignina con un compuesto halogenado o un anhídrido de ácido.
4. El método de la reivindicación 1, en donde la lignina de T_g reducida se forma por esterificación de una lignina con un derivado de ácido y en donde el residuo de carbono es una brea.
- 25 5. El método de la reivindicación 4, en donde el derivado de ácido incluye al menos uno de los siguientes: un grupo propilo o cadena alquílica más larga, un grupo aromático y asociaciones de estos.
6. El método de la reivindicación 4, en donde el derivado de ácido comprende un compuesto halogenado, o un anhídrido.
- 30 7. El método de la reivindicación 1, en donde la lignina de T_g reducida se forma por esterificación de un precursor de lignina con un ácido, un anhídrido de ácido, un haluro de alquilo o un haluro de acilo, y en donde el residuo de carbono se selecciona del grupo de materias primas a base de hulla, materias primas a base de petróleo y asociaciones de estas.
- 35 8. El método de la reivindicación 7, en donde el ácido comprende un ácido que tiene una cadena alquílica más larga que el ácido acético.
9. El método de la reivindicación 7, en donde el ácido incluye un grupo etilo o una cadena alquílica más larga.
- 40 10. El método de la reivindicación 7, en donde el ácido incluye uno o más seleccionados del grupo de compuestos que tienen de 4 a 22 átomos de carbono y un grupo funcional carboxílico terminal.
- 45 11. El método de la reivindicación 7, en donde la lignina de T_g reducida y el residuo de carbono tienen una polaridad similar, por lo que el residuo de carbono y la lignina tienen un estado viscoelástico compatible en el mismo instante en el método.
- 50 12. El método de la reivindicación 7, en donde el residuo de carbono comprende brea de alquitrán de hulla o aceite decantado.
- 55 13. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 7, en donde el residuo de carbono se selecciona de un grupo que comprende aceite decantado, breas a base de aceite decantado, breas de alquitrán de hulla, breas de petróleo, destilados de alquitrán de hulla y asociaciones de estos.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 o 7, en donde la T_g de la lignina de T_g reducida está dentro de 50 °C de la T_g del residuo de carbono.

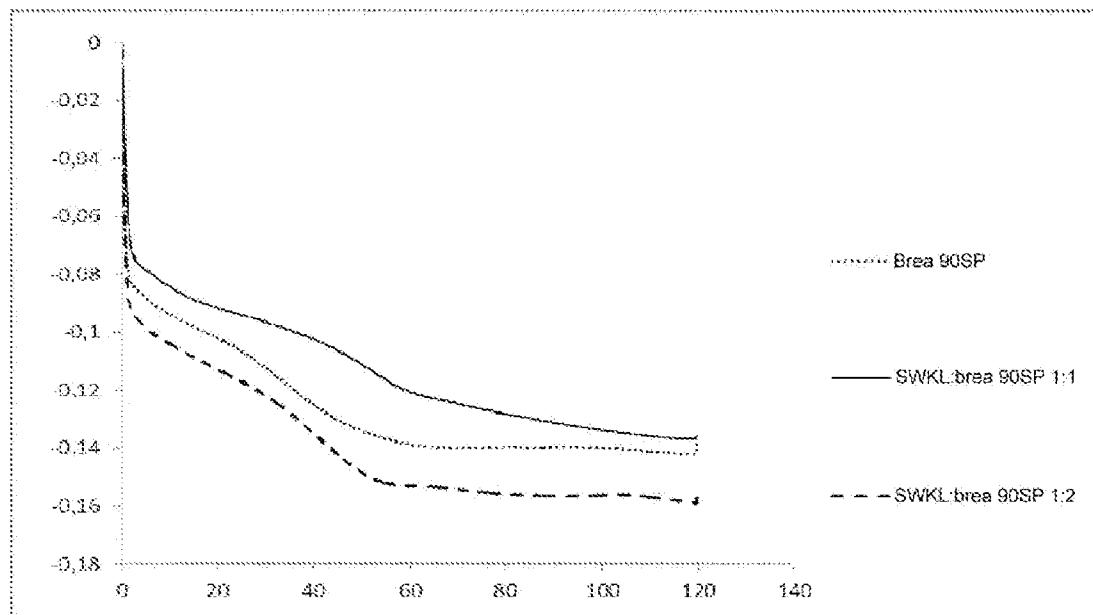


Fig. 1

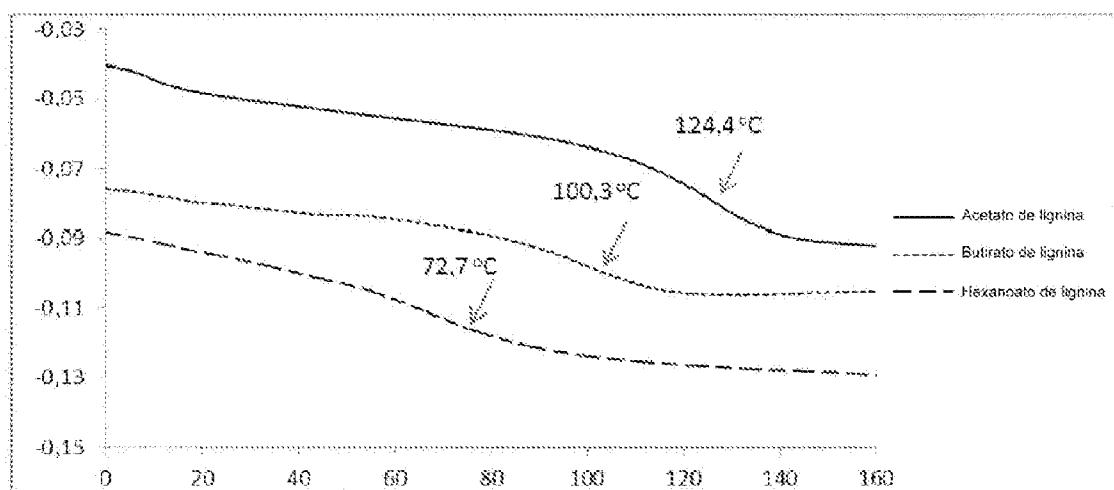


Fig. 2

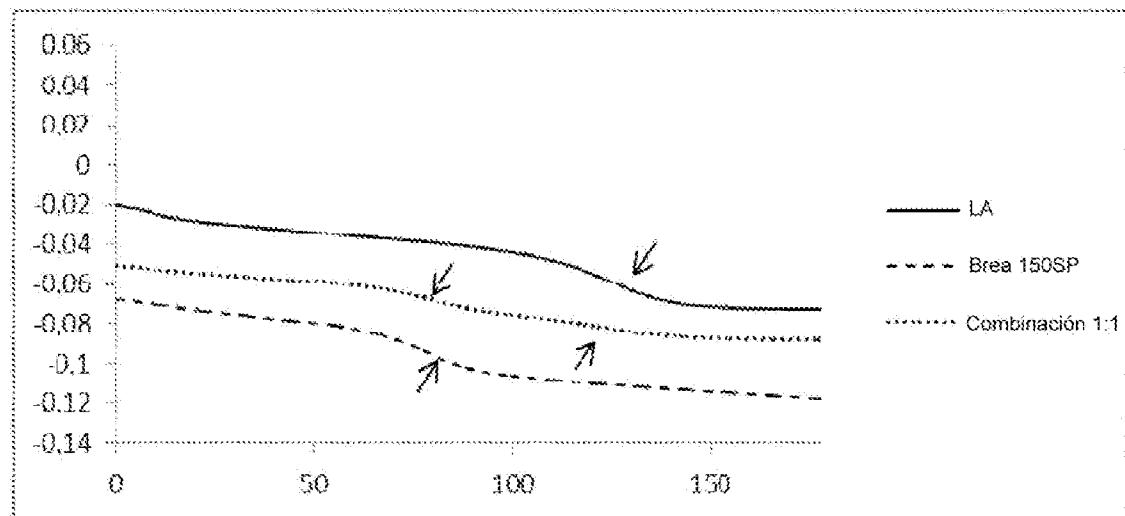


Fig. 3

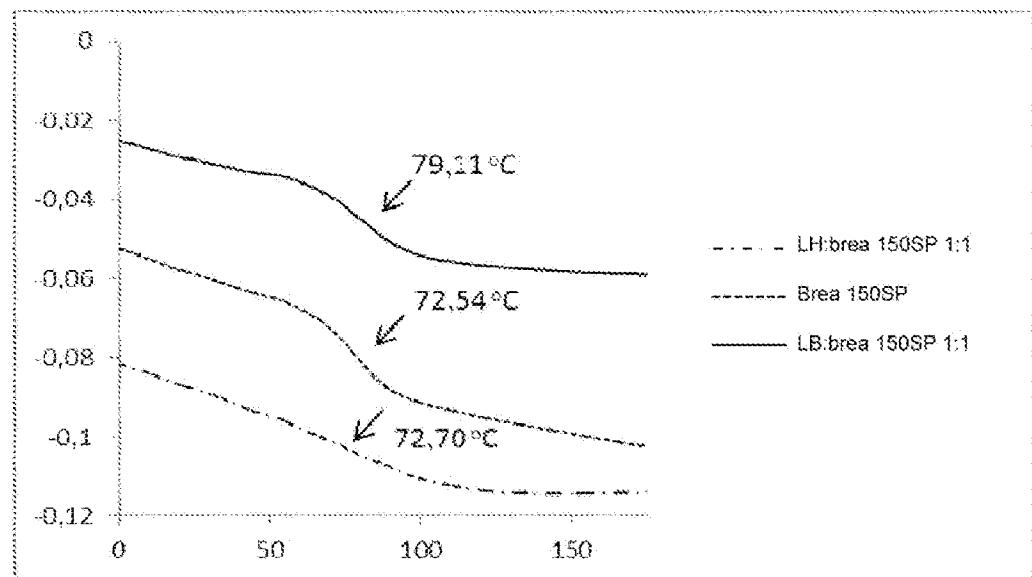


Fig. 4

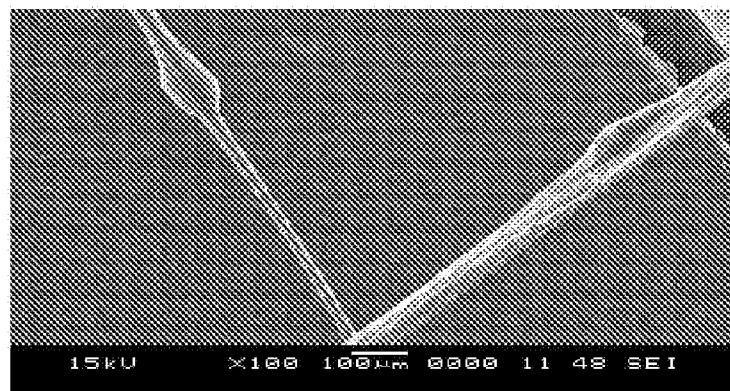


Fig. 5

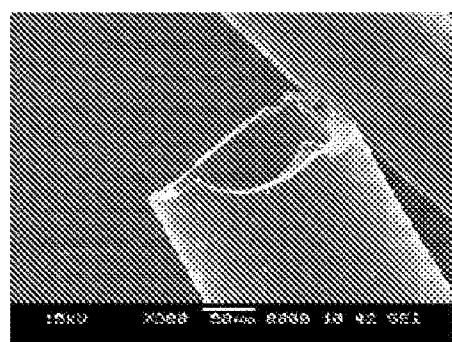


Fig. 6A

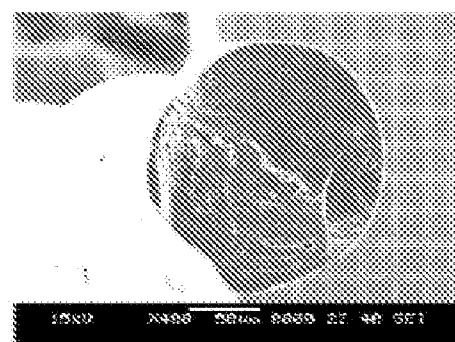


Fig. 6B