

11 DIC. 1933-254096

P - 19.036.-

N-1729-L



254096

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 30 East 42 Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR MATERIAL CARBONOSO FIBROSO".

Esta invención se refiere a material carbonáceo fibroso y a métodos para su preparación. Con la denominación "grafito fibroso", tal como aquí se emplea, se alude a grafito en forma de filamentos, hilo o lana, estructuras grafitadas fibrosas tejidas y otras formas textiles grafitadas tales como géneros de punto o trenzas.

Se han hecho hasta ahora numerosas proposiciones para la preparación de materiales carbonáceos fibrosos partiendo de diversas celulosas naturales y sintéticas. En general, pueden obtenerse ma-

254096



teriales carbonáceos en forma de fibras por pirolisis de un hidrocarburo gaseoso.

Sin embargo, los procedimientos hasta ahora utilizados en este sector no han conseguido proporcionar fibras grafitadas utilizables y, análogamente tampoco han proporcionado la manera de grafitar estructuras celulósicas pre-tejidas.

Los objetos principales de esta invención son, pues, proporcionar fibras grafitadas del tipo descrito anteriormente, y métodos para su producción.

Se ha encontrado ahora, por consiguiente, de acuerdo con la presente invención, que pueden grafitarse fibras celulósicas tejidas y no-tejidas, directamente, para producir fibras grafitadas, químicamente resistentes, conductoras de la electricidad, que tienen gran resistencia y flexibilidad.

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona un procedimiento para producir material carbonáceo fibroso a partir de material celulósico regenerado o celulósico que comprende calentar dicho material en un estado pre-alineado para conseguir que la temperatura del material aumente a razón de $10^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$., por hora, mientras está a temperaturas comprendidas entre 100°C . y 400°C .; calentar después para que la temperatura aumente a razón de hasta 100°C . por hora a temperaturas hasta 900°C . y, finalmente, calentar a una velocidad mayor hasta que se ha producido un grafitado sustancial del material.

En la práctica de la invención, se someten materiales fibrosos escogidos a un plan de calefacción cuidadosamente controlado hasta que se ha producido un grafitado prácticamente completo. El plan de calefacción preferido comprende un calentamiento lento a temperaturas comprendidas entre 100°C . y 300°C . a una velocidad de incremento desde 10°C . por hora hasta 50°C . por hora, seguido



254096

por una segunda fase de calentamiento desde 300° C. a 400° C., que se realiza aproximadamente a la misma velocidad o a una velocidad de 5 a 10% mayor. Desde 400° C. a 900° C., se emplean velocidades de calefacción hasta de 100° C. de aumento por hora.

5 Desde 900° C. a 3000° C., pueden emplearse velocidades rápidas de calentamiento hasta de 3000° C. por hora. El material fibroso se coloca preferiblemente en un recinto protector adecuado mientras pasa a través de los límites de temperatura arriba descritos. Por ejemplo, puede emplearse un receptáculo metálico mientras se pasa por los límites desde la temperatura ambiente a 900°
10 C., y una cápsula de grafito es adecuada para los límites de 900° C. a 3000° C. Cuando se pasa por los límites de 900° C. a 3000° C., es conveniente una atmósfera protectora de nitrógeno o de otros gases inertes.

15 Se ha encontrado, de modo inesperado y sorprendente que los hilos que se han carbonizado en un estado pre-alineado son más fuertes que el hilo que se ha grafitado en estado sin alinear o relajado. Convenientemente, este aspecto de la invención se realiza enrollando en líneas sustancialmente rectas los hilos que se
20 han de grafitar sobre vasos cerámicos, placas metálicas o marcos metálicos. Durante la operación de enrollado, que se realiza de una manera análoga a como se enrolla un hilo en una bobina, manteniendo una pequeña cantidad de tensión (del orden de 0,4536 a 0,9072 kilogramos de tracción) sobre los hilos para prevenir la flojedad. Se
25 induce una tensión en los hilos a medida que se contraen durante el proceso de calentamiento. Como es lógico, los hilos de las estructuras tejidas están ya pre-alineados y no requieren el enrollado como los hilos sin soportar.

30 En la tabla I que se da a continuación se presentan ejemplos ilustrativos de la invención que resumen la fuerza y la resistencia

254096



de varios hilos carbonizados a 900° C. y grafitados a 2900° C. bajo diversas condiciones de alineación.

Se ha observado que, en general, las fibras grafitadas son más fuertes y mejores conductoras de la electricidad que las fibras carbonizadas. Esto es precisamente lo contrario de lo que indica la experiencia usual en la que las fibras grafitadas son generalmente mucho más débiles que las carbonizadas que, a su vez, son mucho más débiles que las fibras sin tratar.

Las materias primas que figuran en la tabla I están constituidas por: tres variedades diferentes de hilo rayon viscosa: (a) cuerda de neumáticos torsión invertida 1100/720, (b) hilo 110/480 y (c) un hilo 900/50 que se vende con el nombre registrado de "Fortisan". En cada caso, el primer número de identificación de la fibra representa el denier o peso del hilo, mientras que el segundo indica el número de monofilamentos en el hilo. Las áreas de sección transversal de fibra se dan en unidades de micrones cuadrados. Las cifras se han dividido por diez mil, según se indica para mayor brevedad. Los valores de resistencia se dan en unidades de microhm centímetros.

TABLA I

Lote No.	Material	Carbonizado:	Plan de calentamiento	Propiedades de fibras de 2900 ^o C.			Propiedades de fibras de 2900 ^o C.		
				Sección transversal / $\mu^2 \times 10^4$	Resistencia tensil kg./cm ²	Resistencia / μ ohm-cm.	Sección trans. / $\mu^2 \times 10^4$	Resistencia tensil kg./cm ²	Resistencia / μ ohm-cm.
3	Rayon 1100/ 720	Sobre vaso	50 ^o C./h. a 1000 ^o C.	2-3	21,09213- 168,737	--	3	--	3400
4a	Rayon 1100/ 720	En manojo	50 ^o C./h. a 1000 ^o C.	8	21,09213	12.000	3	--	4300
4b (filamento simple)	Rayon 1100/ 720	En manojo	50 ^o C./h. a 1000 ^o C.	--	--	--	0,004	--	5400
5a	Rayon 900/50	Sobre vaso	50 ^o C./h. a 1000 ^o C.	2-2,5	196,8599- 541,365	8.000	2	372,627- 843,69	3100
5b (filamento simple)	Rayon 900/50	Sobre vaso	50 ^o C./h. a 1000 ^o C.	--	--	--	0,04	3726,27	2700
6a	Rayon 1100/ 480	Sobre vaso	50 ^o C./h. a 1000 ^o C.	3-4	344,5048- 432,3891	13.000	3,7	295,29- 372,627	5200
6b (filamento simple)	Rayon 1100/ 480	Sobre vaso	50 ^o C./h. a 1000 ^o C.	--	--	--	0,005	--	2500
7a	Rayon 1100/ 720	Sobre vaso	10 ^o C./h. a 700 ^o C.	3	267,1670- 611,672	16.000	2	541,365	2100
7b (filamento simple)	Rayon 1100/ 720	Sobre vaso	60 ^o C./h. a 900 ^o C.	--	--	--	0,006	--	2000

254096

11



TABLA I (continuación)

8	Rayon 900/50	Sobre vaso	10°C./h. a 400°C. 60°C./h. a 900°C.	3	147,6449	25.000	3,1	717,132 -808,533	{ 4800 { 2500 (simple)
9	Rayon 1100/ 720	Sobre vaso	60°C./h. a 900°C.	3	295,290- 689,009	16.000	2,2	217,9513 977,266	{ 3000 { 2300 (simple)
10	Rayon 1100/ 720	Sobre marco metálico	10°C./h. a 450°C.	6,5	Muy quebra- dizo a 450°C	---	2,4	330,4434 681,9790	{ 2500 { 2700 (simple)
11	Rayon 900/50	Sobre marco metálico.	10°C./h. a 400°C. 60°C./h. a 900°C.	3	91,3992 597,6105	6.600	2,1	>773,38- >1138,97	{ 2600 { 2500 (simple)
12	Rayon 1100/ 480	Sobre marco metálico	10°C./h. a 400°C. 60°C./h. a 900°C.	4	70,3071- 288,2591	6.500	2,7	689,009- >998,361	{ 2900 { 2100 (simple)
13	Rayon 900/50	Sobre vaso	10°C./h. a 400°C. 60°C./h. a 900°C.	2,5	105,4606- 253,1056	6.900	2,2	>1103,825 >1883,5257	{ 3700 { 2600 (simple)
14a	Rayon 900/50	Sobre vaso	10°C./h. a 400°C.	---	---	---	4,3	295,290- 499,1807	2700
14b (filamento simple)	Rayon 900/50	Sobre vaso	60°C./h. a 900°C.	---	---	---	0,05	3374,741	1900
15a	Rayon 900/50	Sobre placa metálica	10°C./h. a 400°C.	3	246,075- 267,167	13.000 -28.000	2,4	1146,0021 >1877,195	3000
15b (filamento simple)	Rayon 900/50	Sobre placa metálica	60°C./h. a 900°C.	0,06	---	17.000	0,04	---	2300
15c	Rayon 900/50	Arrollamien- to suelto	10°C./h. a 400°C.	8	77,338 133,583	44.000	12,8	>168,737	4000
16	Rayon 1100/720	Sobre placa metálica	10°C./h. a 400°C. 60°C./h. a 900°C.	2	302,3205- 330,4434	5.000 14.000	2,5	309,3512 836,6564	2600

254098

11



254096



11

El efecto de pre-alineación de los hilos puede apreciarse por la tabla I. Así, por ejemplo, el lote No. 15c, que no estaba pre-alineado, tenía una resistencia a la tracción después de calentar a 900° C., de 77,338-133,583 kg./cm² con una resistencia de 44.000 micro-ohms-cm., y, después de calentar a 2900° C., tenía una resistencia a la tracción de más de 168,737 kg./cm² con una resistencia de 4000 micro-ohms-cm. En contraste con esto, el lote 15a pre-alineado sobre una placa metálica, acusaba una resistencia a la tracción de 246,075-267,167 kg./cm² y una resistencia de 13.000-28.000 micro-ohms-cm. a 900° C. y una resistencia a la tracción de 1146,0021-1877,195 kg./cm.² y una resistencia de 3.000 micro-ohms-cm. después de calentar a 2900° C.

Como otros ejemplos de la práctica de la invención, tres materiales de rayon tejidos, tela de dril de correas ligamento cuadrado 3300/1440, tela de filtro ligamento cuadrado 1100/480 y un tejido de neumáticos torcido, se calentaron a velocidad de 10° C. por hora de aumento de temperatura desde 150° C. a 450° C.; a 60° C. por hora hasta 900° C., seguido de un periodo de reposo de una hora a 900° C. y luego se grafitaron a 2900° C. Las propiedades físicas y químicas del material acabado 3300/1440 se indican a continuación.

Propiedades físicas

Peso/0,0929 m. ²	0,0181 kg.
Resistencia a la tracción (temperatura ambiente)	1,36 kg.-9,07 kg. en cada dirección.
Resistencia eléctrica (temperatura ambiente)	0,52 ohms/2,54 cm. de ancho/2,54 de longitud.
Punto de fusión	Ninguno
Temperatura de sublimación	Por encima de 2898° C. (el grafito fabricado sublima aproximadamente a 3648° C. a presiones ordinarias)



254096

11 DIC. 3

Resistencia a la abrasión

La tela marca el papel lo mismo que un lapiz corriente

Flexibilidad

La tela puede plegarse y arrugarse varias veces sin que se rompa

5

Propiedades químicas

Cenizas

0,09 por ciento

Análisis espectrográfico de las cenizas

Sin impurezas principales. Impurezas menores elevadas: Mg. Impurezas menores bajas: Al. Impurezas en indicios elevadas: Mn, Ca, Fe y S. Impurezas en indicios bajas: Na, N, Cu, B.

10

Resistencia química

Prácticamente resistente a todos los ácidos, álcalis y compuestos orgánicos excepto los de caracter muy oxidante; no reactivo con muchos metales (p. ej. Zn, Al, Mg, Cu y aleaciones de Cu) y metales que producen escorias a sus puntos de fusión.

15

El método de la invención es aplicable de un modo general a fibras celulósicas sintéticas tejidas y sin tejer. Entre las fibras sintéticas convenientes figuran las fibras de rayon, cuerda de rayon y tela de rayon de viscosa.

20

Una propiedad extraordinaria de la cuerda de torsión inversa grafitada es que se comunica elasticidad a la misma después de grafitar.

25

Las fibras de grafito de la invención son útiles para la fabricación de aislamientos térmicos, acústicos y vibracionales para alta temperatura y medio no oxidante. Igualmente pueden fabricarse con el producto de la presente invención tela de filtración y rejillas, tamices, juntas y empaquetaduras resistentes químicamente a las temperaturas elevadas, autolubricantes, eléctricamente conductoras. También pueden emplearse ventajosamente las fibras de la invención para laminados plásticos o refractarios que son eléctricamente conductores y de temperatura y de resistencia química elevadas.

30

254096

11



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 18 de Diciembre de 1958, bajo el número 781.186, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1^º.- Un procedimiento para producir material carbonoso fibroso a partir de material celulósico o celulósico regenerador que comprende calentar dicho material en condición previamente ali-
neada para hacer que la temperatura del material aumente en proporción de 10 a 50^º por hora mientras está a temperaturas entre 100 y 400^º C, calentar luego para hacer que la temperatura aumente en proporción de hasta 100^º por hora a temperaturas de hasta 900^º C y, finalmente, calentar a mayor velocidad hasta grafitación sustancial del material.
20

2^º.- Un procedimiento según el punto 1, en el cual la temperatura del material se aumenta a una proporción de 10,5 a 55^º por hora mientras dicho material está a temperaturas entre 300 y 400^º C.

25 3^º.- Un procedimiento según los puntos 1 y 2, caracterizado porque el material se calienta finalmente a una velocidad más rápida hasta una temperatura de 3000^º C.

4^º.- Un procedimiento para producir material carbonoso fibroso.

254096

11 D



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 DIC. 1959

P. A.

Alberto de Elizauru
Ej. Eder

II. *ka*