

4 1 3 1 5 1

P.- 53.883

N-8193-1-SP



Memoria descriptiva

Int. Cl. C 01B

F.C. 12-11-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., 10017,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS DE CARBONO
GRAFITIZABLE"

(Clase Internacional C01b)

27-4-73

- 1 -

413151



FUNDAMENTO DEL INVENTO.

1.- Campo del invento.

5 Este invento se refiere a la producción de
fibras de carbono que tienen un elevado módulo de elasti-
cidad de Young y una alta resistencia a la tracción. Más
particularmente, este invento se refiere a fibras de carbo-
no que tienen un elevado módulo de Young y una elevada re-
sistencia a la tracción, producidas a partir de pez que ha
10 sido transformada, en parte, a un estado cristalino líqui-
do o a un estado denominado de "mesofase".

2ª) Descripción de la técnica anterior.

15 Como resultado del crecimiento con rápida
expansión de las industrias aeronáuticas, espaciales y de
misiles en los últimos años, se ha creado una necesidad de
materiales que exhiban una combinación única en su género
y extraordinaria de propiedades físicas. Por lo tanto, ma-
teriales caracterizados por alta resistencia mecánica y ele-
20 vada rigidez, y al mismo tiempo por peso ligero, se reque-
rían para utilizarse en aplicaciones tales como la fabri-
cación de estructuras de aviones, vehículos de reentrada
en la atmósfera y vehículos espaciales, así como en la pro-
ducción de recipientes a presión para sumergir a grandes
25 profundidades marinas y estructuras similares. La tecnolo-
gía existente era incapaz de suministrar tales materiales
y la investigación para satisfacer esta necesidad se centró
en la fabricación de artículos de estructura compues-
ta.

30

Unos de los materiales más prometedores su-

413151



geridos para utilizarse en forma de estructura compuesta
lo constituyeron géneros textiles de carbono de elevado mó-
dulo y alta resistencia mecánica, que fueron introducidos
en el mercado en el preciso momento en que se estaba efec-
5 tuando dicho rápido crecimiento de las industrias aeronáu-
ticas, espaciales y de misiles. Dichos géneros textiles
han sido incorporados en matrices tanto de plástico como
metálicas para producir cuerpos compuestos que tienen pro-
porciones extraordinarias de alta resistencia mecánica a
10 peso y de elevado módulo a peso y otras excepcionales pro-
piedades. Sin embargo, el elevado costo de la producción
de géneros textiles de carbono de alta resistencia mecáni-
ca y de elevado módulo empleados en dichos cuerpos compues-
tos ha sido un argumento disuasorio principal de su extensa
15 utilización, a pesar de las notables propiedades exhibidas
por tales cuerpos compuestos.

Gran parte de los géneros textiles de car-
bono de alto módulo y de elevada resistencia mecánica que
actualmente se encuentran disponibles se derivan, en su ma-
20 yor parte, de fibras de rayón y fibras acrílicas y son inhe-
rentemente costosos como resultado del elevado costo de sus
precursores. Además del elevado costo de los materiales de
partida, el mal rendimiento de carbono obtenido a partir de
dichos precursores (del orden de 25 a 50%) y el complejo
25 tratamiento requerido para producir géneros textiles de
carbono satisfactorios a partir de éstos contribuyen de
modo sustancial al costo del producto final. Así, los gé-
neros textiles de carbono preparados a partir de fibras de
rayón a bajas temperaturas son débiles, porosos y de es-
30 tructuras casi completamente desordenadas, obteniéndose el

413151



elevado módulo y la alta resistencia mecánica sólo median-
te el recurso de someter a las fibras a tensiones longitudi-
dinales a altas temperaturas, con lo cual las fibras se
vuelven en cierto modo plásticas. Por otro lado la alta
5 resistencia mecánica y el elevado módulo se obtienen en
general en géneros textiles de carbonos derivados de fibras
acrílicas mediante la aplicación de tensiones longitudina-
les durante un largo tratamiento de estabilización térmica
antes de la carbonización, generalmente en una atmósfera
10 que contiene oxígeno, continuándose, si se desea, la apli-
cación de tensiones durante el tratamiento térmico ulterior.
En ambos caso es necesario aplicar tensiones a las fibras
con el fin de obtener el deseado nivel de módulo y de re-
sistencia mecánica. En el caso del rayón, las tensiones
15 son aplicadas a altas temperaturas con el fin de alinear
los cristalitos desordenados presentes en las fibras paralela-
mente al eje de las fibras y aumentar de este modo la re-
sistencia mecánica y el módulo en las fibras. En el caso
de fibras acrílicas, tales como de poliacrilonitrilo, el
20 precursor ya está altamente orientado y generalmente se
aplican tensiones antes de la carbonización durante el
tratamiento de estabilización térmica con el fin de mante-
ner esta orientación, al tiempo que es conservado más per-
manentemente por la reticulación que se produce entre las
25 moléculas de las fibras durante el tratamiento térmico.
En cualquiera de los casos, la aplicación de tensión pro-
voca frecuentes roturas de las fibras durante el trata-
miento, requiere aparatos de tratamiento adicionales, y
contribuye materialmente al costo de las fibras.

30

Las fibras de rayón y acrílicas no sólo son

413151



caras y difíciles de transformar en géneros textiles de carbono, sino que también son materiales "no grafitizantes" incapaces de ser convertidos sustancialmente por tratamiento térmico en la estructura cristalina tridimensional característica del grafito policristalino. Si bien el carbono producido a partir de la mayor parte de los precursores carbonosos puede ser transformado en cierto grado, por tratamiento térmico ulterior, desde la estructura menos ordenada del producto carbonizado a una estructura que se asemeja más a la estructura cristalina tridimensional característica del grafito policristalino, sólo el carbono producido a partir de ciertos materiales denominados "grafitizables" o "grafitizantes", tales como coque de petróleo, son capaces de desarrollar completamente una estructura de grafito y las propiedades de tipo grafitico asociadas con éste, tales como elevada densidad y baja resistencia eléctrica. Las fibras de rayón y acrílicas, tal como es característico de materiales que se pirolizan para formar un producto carbonizado sin fundir, se encuentran entre los materiales que son incapaces de formar grandes cristalitas que tengan un elevado grado de orden tridimensional. A pesar de esto, las fibras producidas por pirólisis de dichos materiales han sido clasificadas tradicionalmente como "carbonizadas" o "grafitizadas" sobre la base de su contenido de carbono elemental o de la temperatura a la cual han sido calentadas. Así, por ejemplo, Schmidt y Jones han clasificado fibras preparadas a temperaturas que oscilan entre 704°C y 927°C como parcialmente carbonizadas o totalmente carbonizadas, mientras que fibras tratadas a 2704°C hasta 2984°C son clasificadas como grafito; similarmente, fibras que tienen un contenido de carbono elemen-

413151



5 tal de hasta 90% en peso son clasificadas como "parcial-
mente carbonizadas", mientras que fibras que tienen un con-
tenido de carbono elemental dentro del margen de 91 a 98%
en peso son clasificadas como "carbonizadas", y fibras que
10 tienen un contenido de carbono elemental por encima de 98%
en peso son clasificadas como "grafito" (Schmidt, D.L. y
Jones, W.C., "Materiales plásticos reforzados con fibras
a base de carbono" AFML, WPAFB, Dayton, Ohio. ASD-TDR-62-635,
Agosto, 1962). No obstante, dichos métodos de clasifica-
15 ción no toman en consideración la estructura cristalina
real de las fibras. Así, por ejemplo, mediante dichos mé-
todos de clasificación, una fibra "grafitizada" podría ser
una tratada a muy alta temperatura o una que tuviese un
contenido muy elevado de carbono elemental, incluso aun-
20 que fuese preparada a partir de un precursor "no grafiti-
zante" y estuviese desprovista sustancialmente de la es-
tructura cristalina tridimensional característica del gra-
fito policristalino.

Si bien las fibras de carbono de alta re-
25 sistencia mecánica y elevado módulo preparadas tratando
fibras de rayón y acrílicas a temperaturas entre 2500 y
3000°C e incluso superiores desarrollan ciertas propie-
dades de tipo grafitico incipientes al aumentar la tempe-
ratura, tales como alta densidad, elevado contenido de
30 carbono y baja resistividad eléctrica, las fibras, tal como
arriba se ha mencionado, son incapaces de desarrollar com-
pletamente la estructura ordenada tridimensional del gra-
fito policristalino. Cuando las fibras son calentadas a
una temperatura suficientemente alta para producir una fi-
bra sustancialmente de carbono en su totalidad, por ejem-

413151



plo a una temperatura de aproximadamente 1.000°C, se desarrollan gradualmente dentro de las fibras planos de átomos de carbono dispuestos en forma de anillos aromáticos polinucleares y apilados paralelamente entre sí. Al calentar adicionalmente por encima de alrededor de 1000°C, estos apilamientos, o cristalitas, continúan creciendo en cuanto al tamaño, bien sea por coalescencia con otros cristalitas bien sea mediante la incorporación de átomos de carbono desorganizados circundantes, y al calentar a las llamadas temperaturas de "grafitización", los planos de capas situados dentro de los cristalitas comienzan a redisponearse por sí mismos en cierto grado por rotaciones y desplazamientos mutuos. Sin embargo, tanto el crecimiento como la rotación de los cristalitas de las capas planas dentro de cada cristalito son mínimos, y los cristalitas resultantes son pequeños y tienen forma turboestrática, es decir, aunque las capas planas situadas dentro de los cristalitas son todas ellas esencialmente paralelas entre sí, existe una extensa alineación rotacional defectuosa de estas capas unas con relación a las otras. Si bien la aplicación de tensiones longitudinales a las fibras (a altas temperaturas en el caso del rayón o durante la estabilización térmica en el caso de fibras acrílicas) produce un cierto ordenamiento en la estructura de las fibras mediante alineación de estos cristalitas paralelamente al eje longitudinal de las fibras, cada cristalito permanece todavía turboestrático y esencialmente desprovisto del orden tridimensional del grafito policristalino, incluso después de calentarse a alta temperatura. La orientación preferente de los cristalitas paralelamente al eje longitudinal de

413151

10



las fibras comunica a las fibras elevado módulo y alta
resistencia mecánica, pero el hecho de que los planos de
carbono dentro de cada cristalito no sean capaces de ali-
nearse por sí mismos unos con relación a los otros impide
5 que las fibras desarrollen propiedades grafiticas verda-
deras es decir alta conductividad térmica y alta conduc-
tividad eléctrica.

El elevado grado de orientación preferente
de los cristalitos fibrosos de fibras de carbono de eleva-
10 da resistencia mecánica y alto módulo preparadas por tra-
tamiento de fibras de rayón y acrílicas a temperaturas de
2500°C a 3000°C y superiores, se demuestra con claridad
por los cortos arcos que constituyen las bandas (001) del
espectro de difracción de rayos X de estas fibras. El ca-
15 rácter turboestrático de estos cristalitos, es decir la
alineación defectuosa de las capas paralelas dentro de
los cristalitos unas con relación a las otras, resulta evi-
dente de la ausencia de la línea de retículo cruzado (112)
en el espectro y de la falta de resolución de la banda
20 de difracción (10) ancha dentro en dos líneas distintas
(100) y (101). La falta de orden tridimensional dentro de
los cristalitos es indicada además por el distanciamiento
entre capas (d) relativamente elevado de los planos de ca-
pas, que se ha mostrado que excede de 3,40 Å en el caso
25 de fibras preparadas a partir de poliacrilonitrilo o de
rayón. Esta medición se calcula a partir de la distancia
entre las correspondientes líneas (001) del espectro de
difracción de rayos X y ha sido relacionado por parte de
R.E. Franklin con la proporción de capas desorientadas,
30 o parámetro de desorientación (p) del carbono (R. E.



Franklin, Acta Cryst., 4, 253, 1951) ⁽¹⁾. Basado en la relación mostrada por Franklin, el parámetro de desorientación (p) de fibras preparadas a partir de poliacrilonitrilo o de rayón excede de 0,7. Se considera que el carbono que después de haber sido sometido a tratamiento térmico a 3.000°C tiene un distanciamiento entre capas (d_{002}) mayor de 3,40 Å o un parámetro de desorientación (p) mayor de 0,7 es un carbono "no grafitizante", mientras que el carbono que después de haber sido sometido a tratamiento térmico a 3.000°C tiene un distanciamiento entre capas (d_{002}) menor de 3,37 Å o un parámetro de desorientación menor de 0,4 es "bien grafitizante" o "grafítico" (véase, por ejemplo, la patente británica 1.220.482).

Además de tener un distanciamiento entre capas mayor de aproximadamente 3,40 Å y un parámetro de desorientación mayor de aproximadamente 0,7, los cristallitos de fibras de carbono de alto módulo y elevada resistencia mecánica preparadas por tratamiento de fibras de rayón y acrílicas a temperaturas de 2500°C a 3.000°C y superiores, se consideran que son "no grafiticos" por el hecho de que son incapaces de desarrollar una característica de tamaño de cristallitos de "carbón grafitico", es decir un tamaño de capa (L_a) y una altura de apilamiento (L_c) superior a 500 Å. Por lo tanto, el tamaño aparente de capa (L_a) de los cristallitos de estos materiales no supera los 200 Å, mientras que la altura aparente de apilamiento (L_c) no excede de 100 Å. A causa de su pequeño tamaño, estos cristallitos son incapaces de ser detectados por técnicas convencionales en microscopio de luz polarizada con un aumento de 1000 ⁽²⁾.



(1) La proporción de capas desorientadas (p) fue calculada a partir de la línea (112) en la suposición de una distribución al azar de orientaciones y desorientaciones. Esta medición fue relacionada luego con el distanciamiento entre capas (d_{002}) suponiendo que existen sólo tres distanciamientos entre capas, de 3.354 \AA con una orientación o una desorientación aislada entre dos orientaciones, de 3.399 \AA en la primera desorientación en cualquiera de los lados de un grupo orientado, y de 3.440 \AA en todas las otras desorientaciones.

(2) El máximo poder de resolución de un microscopio de luz polarizada normal que tiene un factor de aumento de 1000 es sólo de unas pocas décimas de micra (1 micra = 10.000 \AA). Por lo tanto, cristalitas que tienen dimensiones de 1000 \AA o menos no pueden ser detectados por esta técnica.

Mientras que Jackson y Marjoram (Jackson, P. W. y Marjoram, J. R., Nature, volumen 218, páginas 83-84, 6 de abril de 1968) han informado de que fibras "carbonizadas" preparadas por pirólisis controlada de fibras polímeras hasta 1000°C , y fibras "grafitizadas" preparadas por tratamiento ulterior hasta 2.700°C pueden ser recristalizadas para producir fibras grafitizadas que tienen un extenso orden tridimensional y un tamaño de cristalitas de 500 \AA mediante recubrimiento de las fibras con níquel y calentamiento por encima de 1000°C durante 24 horas, dicha recristalización está acompañada por una drástica reducción de la resistencia mecánica de las fibras. Las



5 fibras debilitadas son desde luego, difíciles de separar de su recubrimiento de níquel, son prohibitivamente costosas para su producción, e inapropiadas para producir cuerpos compuestos que tengan elevadas proporciones de alta resistencia mecánica a peso y de elevado módulo a peso.

Además de fibras de rayón y acrílicas, se han sugerido diversas peces naturales y sintéticas como materiales precursores para géneros textiles de carbono. Si bien estos materiales son apropiados para la producción de fibras de carbono debido a su elevado contenido de carbono y a su aptitud de formar mezclas hilables, la naturaleza termoplástica de la pez hace imposible carbonizar fibras estiradas a partir de ella sin efectuar en primer término el curado térmico de las fibras para asegurar la conservación de la forma del filamento durante la carbonización. El curado térmico se efectúa en general por calentamiento extenso en aire o en otras atmósferas que contengan oxígeno hasta que las fibras sean hechas infusibles. Sin embargo, tal tratamiento no sólo hace infusibles a las fibras sino que también inhibe el crecimiento de cristallitos y la alineación durante el subsiguiente tratamiento térmico e impide que las fibras desarrollen una estructura grafitica. Consiguientemente, las fibras de carbono producidas están compuestas por pequeños cristallitos turboestráticos que no poseen el elevado grado de orientación de cristallitos a lo largo del eje de las fibras ordinariamente asociado con fibras de alto módulo.

La primera publicación sobre la cuestión de producir fibras de carbono a partir de pez (Otani, S., "Acerca de fibras de carbono a partir de los productos de pirólisis

413151



sis fundidos", Carbon 3, 31-38, 1965), no tratan de peces
comerciales, tales como la pez de alquitrán de hulla o la
pez de petróleo, sino con una pez preparada del modo es-
pecial producida pirolizando poli(cloruro de vinilo) a una
5 temperatura de aproximadamente 400°C-415°C durante 30 mi-
nutos o más en una atmósfera de nitrógeno. Este método
propuso producir fibras de carbono a partir de dicha pez
mediante hilatura en fusión de la pez para producir una fi-
bra, oxidar la fibra con ozono por debajo de 70°C y/o en
10 aire hasta 260°C para producir una fibra infusible, y sub-
siguientemente carbonizar la fibra a una temperatura de
500°C a 1350°C en una atmósfera de nitrógeno. Si bien las
fibras preparadas de esta manera estaban compuestas de car-
bono vítreo, se habló de resistencias a la tracción hasta de
15 aproximadamente 18×10^6 g/cm². Sin embargo, el módulo más
elevado obtenido a partir de dichas fibras era menor de
 5×10^8 g/cm², debido evidentemente a la falta de orienta-
ción de cristalitos dentro de las fibras. Cuando el mate-
rial alquitranado residual formado como subproducto en la
20 producción de cloruro de bencilo mediante la reacción de
cloro con tolueno fue empleado como material de partida,
se dijo que se habían obtenido fibras casi idénticas a
las anteriormente obtenidas.

Posteriormente, la preparación y las pro-
25 piedades de fibras de carbono hiladas a partir de asfalto
de petróleo y pez de alquitrán de hulla fueron descritas
por Otani (Otani, S., Yamada, K., Koitabashi, T., y
Yokoyama, A., "Acercas de las materias primas de fibras de
carbono MP" Carbón 4, 425-432, 1966). Estos materiales
30 fueron hilados a la forma de fibras a temperaturas entre

413151



200°C y 370°C después de ser primero destilados en seco (haciendo borbotear nitrógeno gaseoso a través de la pez) a aproximadamente 380°C durante 60 minutos y luego destilados en vacío a 380°C, o menos, durante 60-80 minutos. En el caso de la pez de alquitrán de hulla, era necesario un calentamiento adicional a 280°C bajo nitrógeno después de añadir peróxido de dicumilo para mejorar la aptitud para la hilatura a elevadas velocidades. Las fibras hiladas fueron hechas infusibles mediante oxidación en ozono a 60 hasta 70°C y luego en aire a 260°C, y fueron subsiguientemente carbonizadas por calentamiento a 1000°C en una atmósfera de nitrógeno. Las propiedades de fibras estiradas a partir de asfalto de petróleo eran similares a las de las fibras que habían sido preparadas a partir de pez de poli(clo
15
ruro de vinilo), pero fibras preparadas a partir de pez de alquitrán de hulla eran de menor resistencia mecánica y más difíciles de hilar. Fibras preparadas a partir de mezclas de asfalto de petróleo y de pez de alquitrán de hulla se asemejaban más estrechamente a fibras preparadas a partir de asfalto de petróleo que las fibras preparadas a par
20
tir de pez de alquitrán de hulla.

Más recientemente, Hawthorne y otros informaron acerca de que la resistencia a la tracción y el módulo de Young de fibras de carbono producidas a partir de asfalto de petróleo y otras peces, de una manera similar a la empleada por Otani y otros, pueden ser aumentados desde
25
17,5 x 10³ kg/cm² y 0,21-0,49 x 10⁶ kg/cm², respectivamente, hasta 26,25 x 10³ kg/cm² y 4,9 x 10⁶ kg/cm², respectivamente, alargando las fibras a una temperatura de 2000°C a
30
2800°C (Hawthorne, H. M., Baker, C. Bentall, R. H.,

413151

10



5 y Linger, K. R., "Fibras de grafito de alta resistencia mecánica y elevado módulo a partir de pez", Nature 227, 946-947, 29 de agosto de 1970). Se dijo que la estructura de las fibras producidas de esta manera se asemejaba a la estructura anteriormente observada en fibras "de grafito" obtenidas a partir de rayón y poliacrilonitrilo. Igual que con fibras derivadas de estos precursores anteriores, no obstante, si bien la aplicación de tensiones longitudinales a las fibras produce un elevado grado de orientación de los
10 cristalitos de fibras paralelamente al eje longitudinal de las fibras, cada cristalito permanece turboestrático y esencialmente desprovisto del orden tridimensional característico del grafito policristalino.

15 Todavía en otro informe posterior, Hawthorne describió más completamente la estructura de fibras producidas por estiramiento a alta temperatura de las fibras de carbono vítreas derivadas de peces y precursores similares (Hawthorne, H. M., "Estructura y propiedades de fibras de carbono vítreas grafitizadas por deformación" Conferencia
20 Internacional sobre Fibras de Carbono, sus Cuerpos Compuestos y Aplicaciones, The Plastics Institute, Revistas n^o 13, 13/1-13/13, Londres, 1971). Se dijo que las características de difracción de rayos X de estas fibras eran generalmente similares a las de fibras basadas en poliacrilonitrilo y en rayón por el hecho de que no están presentes reflexiones diferentes de las líneas (001) y las bandas (hk), lo que es compatible con la naturaleza turboestrática de estas fibras. Se mostró que los cristalitos de fibras tenían un amplio distanciamiento d ($\geq 3,40 \text{ \AA}$) y un pequeño tamaño aparente de cristalitos ($L_a \leq 136 \text{ \AA}$; $L_c \leq 145$
30

413151



A), que son característicos de carbonos vítreos. Se indican fibrillas que tienen anchuras hasta de 300 Å y dominios granulares de 800 a 900 Å de diámetro.

5 pueden obtenerse fibras de carbono con un elevado grado de orientación preferente de cristalitos de carbono paralelamente a los ejes de las fibras a partir de materiales de pez no sólo aplicando tensiones a altas temperaturas a fibras estiradas a partir de dichos materiales, a la mane-
10 ra de Hawthorne y otros, sino también, sin la aplicación de tensiones, a partir de una pez que posee moléculas altamente orientadas, que es preparada a partir de tetrabenzofenazina (Otani, S., Kokubo, Y., Koitabashi, T., "La preparación de fibras de carbono altamente orientadas a partir de material de pez", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 43, 3291-3292, Octubre 1970). Sin embargo, no se describió el método de preparar tales fibras. Si bien se informó de que las fibras preparadas a partir de dicha
15 pez estaban altamente orientadas, no se indicó que dichas fibras tuviesen una estructura similar a la del grafito o que difiriesen de alguna manera de las fibras de carbono altamente orientadas anteriormente preparadas a partir de precursores de pez mediante la aplicación de tensiones a altas temperaturas.

25 Así, aunque es bien sabido que los materiales de pez pueden ser transformados por tratamiento térmico a temperaturas elevadas desde una estructura isotropa a una que contenga dominios de moléculas altamente orientadas (Brooks, J. D. y Taylor, G. H., "La formación de algunos carbonos grafitizantes", Chemistry and Physics of Carbon,
30

413151 . 10



Volumen 4, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1968, páginas 243-268; White, J. R. Guthrie, G., L., y Gardner, J. O., "Microestructuras de mesofase en pez de alquitrán de hulla carbonizado", Carbon 5, 517, 1968; y Dubois, J., Agache, C., y White, J. L., "La mesofase carbonosa formada en la pirólisis de materiales orgánicos grafitizables" Metallurgy 3, 337-369, 1970), no se ha informado de ningún método para convertir a dichos materiales en fibras de carbono que tengan la estructura cristalina tridimensional característica del grafito policristalino. Fibras de carbono que tengan dicha estructura son todavía desconocidas, y hasta el momento todas las fibras de carbono de alta resistencia mecánica y elevado módulo derivadas de precursores de pez, bien sea por estiramiento a alta temperatura bien sea directamente a partir de precursores de pez altamente orientados en ausencia de tensiones, difieren poco en su estructura de las fibras de carbono de alto módulo y elevada resistencia mecánica producidas a partir de precursores de rayóno materiales acrílicos. Si bien todas dichas fibras, independientemente del precursor, están caracterizadas por la presencia de cristalitas de carbono alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras, ninguna de ellas posee el orden tridimensional característico del grafito policristalino.

25 RESUMEN DEL INVENTO.

De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto ahora que fibras carbonosas que tienen un alto grado de orientación preferente de sus moléculas paralelamente al eje de las fibras pueden ser hiladas, por

413151



ejemplo mediante técnicas de hilatura en fusión, a partir
de ciertas peces carbonosas apropiadas que han sido trans-
formadas, en parte, a un estado cristalino líquido o estado
denominado de "mesofase" y que dichas fibras pueden ser con-
5 vertidas por tratamiento térmico ulterior en fibras de car-
bono que tienen un alto módulo de elasticidad de Young y
una alta resistencia a la tracción. Las fibras de carbono
así producidas no sólo tienen una estructura altamente
orientada caracterizada por la presencia de cristalitas
10 de carbono alineados de modo preferente paralelamente al
eje de las fibras, sino que cuando son calentadas a tempe-
raturas de grafitización desarrollan el orden tridimensio-
nal característico del grafito policristalino y las propie-
dades de tipo grafitico asociadas con éste, tales como al-
15 ta densidad y baja resistencia eléctrica. En todas las eta-
pas de su desarrollo desde el estado según se acaba de es-
tirar hasta el estado grafitizado las fibras están carac-
terizadas por la presencia de grandes dominios grafitiza-
bles alargados y orientados, alineados de modo preferente
20 paralelamente al eje de las fibras.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS.

Las peces naturales y sintéticas, tal como
es bien sabido, son mezclas complejas de compuestos orgá-
25 nicos las cuales, excepto ciertas raras peces de base pa-
rafínica derivadas de ciertos petróleos, tales como el
crudo de Pennsylvania, están constituidas esencialmente
por hidrocarburos aromáticos de anillos condensados y,
por lo tanto, se dice que tienen una base aromática. Dado
30 que las moléculas que constituyen estos compuestos orgá-

413151



nicos son comparativamente pequeñas (peso molecular medio no mayor de unas pocas centenas) y actúan entre sí sólo débilmente, dichas peces son de naturaleza isótropa. Al calentar estas peces bajo condiciones de quietud a una

5 temperatura de aproximadamente 350°C - 450°C , sin embargo, o bien a temperatura constante o bien con temperatura gradualmente creciente, comienzan a aparecer pequeñas esferas líquidas insolubles en la pez, que gradualmente aumentan de tamaño según se continúa el calentamiento. Cuando

10 son examinadas por técnicas de difracción electrónica y de luz polarizada, se muestra que estas esferas consisten en capas de moléculas orientadas alineadas en la misma dirección. Dado que estas esferas continúan creciendo en su tamaño según prosigue el calentamiento, entran en contacto

15 entre sí y coalescen gradualmente unas con otras para producir grandes masas de capas alineadas. Según continúa la coalescencia, se forman dominios de moléculas alineadas mucho mayores que los de las esferas originales. Estos dominios se reúnen entre sí para formar una mesofase voluminosa en que la transición desde un dominio orientado a

20 otro se efectúa algunas veces de modo suave y continuo mediante láminas que se curvan gradualmente y algunas veces mediante láminas que se curvan más agudamente. Las diferencias de orientación entre los dominios crean una agrupación compleja de contornos de extinción de luz polarizada en la mesofase voluminosa correspondiente a diversos tipos de discontinuidades lineales en alineación molecular. El tamaño definitivo de los dominios orientados

25 producidos depende de la viscosidad y de la velocidad de aumento de la viscosidad, de la mesofase a partir de la

30

413151



que se forman, lo cual, a su vez, es dependiente de la pez particular y de la velocidad de calentamiento. En ciertas peces, se producen dominios que tienen tamaños superiores a doscientas micras hasta varios cientos de micras. En
5 otras peces, la viscosidad de la mesofase es tal que sólo se produce una limitada coalescencia y una redistribución estructural de capas, de manera que el tamaño de dominio definitivo no excederá de algunos cientos de micras.

El material insoluble, ópticamente anisótropo y altamente orientado, producido por tratamiento de peces de esta manera ha recibido la denominación del término de "mesofase", y peces que contienen dicho material son conocidas como "peces de mesofase". Tales peces, cuando son calentadas por encima de sus puntos de reblandecimiento,
10 son mezclas de dos líquidos inmiscibles, uno que es la porción de mesofase orientada, ópticamente anisótropa, y el otro que es la porción isótropa que no es de mesofase. El término "mesofase" se deriva de la palabra griega "mesos" o "intermedia" e indica la naturaleza pseudo-cristalina de este material ópticamente anisótropo y altamente orientado.
15
20

Peces carbonosas que tienen un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40% en peso hasta aproximadamente 90% en peso son apropiadas para producir fibras carbonosas altamente orientadas capaces de desarrollar el orden tridimensional característico del grafito policristalino de acuerdo con el invento. Con el fin de obtener las fibras deseadas a partir de dicha pez, no obstante, la mesofase contenida en ella debe formar, bajo condiciones de quietud, una mesofase voluminosa homogénea que tiene
25
30

413151



grandes dominios coalescidos, es decir dominios de moléculas alineadas de tamaños superiores a doscientas micras hasta varios cientos de micras. Peces que forman una mesofase voluminosa tenaz bajo condiciones de quietud, que

5 tienen pequeños dominios orientados, en lugar de grandes dominios coalescidos, son inapropiadas. Dichas peces forman una mesofase que tiene una alta viscosidad que experimenta sólo limitada coalescencia, insuficiente para producir grandes dominios coalescidos que tienen tamaños superiores a doscientas micras. En lugar de ello, pequeños

10 dominios orientados de mesofase se aglomeran para producir terrones o pellas o masas tenaces en que el tamaño de dominio final no excede de cien micras. Ciertas peces que se polimerizan con mucha rapidez son de este tipo. Similarmente, peces que no forman una mesofase voluminosa homogénea son inapropiadas. Este último fenómeno es provocado por la presencia de sólidos infusibles (que o bien están presentes en la pez original o que se desarrollan al calentar) que son envueltas por la mesofase en coalescencia

15 y sirven para interrumpir la homogeneidad y uniformidad de los dominios coalescidos, y las delimitaciones entre ellos.

20

Otra exigencia es que la pez debe ser no tixotrópica en las condiciones empleadas en la hilatura de la pez a la forma de fibras, es decir debe exhibir un

25 comportamiento de flujo Newtoniano o plástico de manera que el flujo sea uniforme y bien realizado. Cuando tales peces son calentadas a una temperatura en que exhiben una viscosidad de desde aproximadamente 10 poises a aproximadamente 200 poises, se pueden hilar con facilidad a partir

30

413151



de ellas fibras uniformes. Por otro lado, peces que no ex
hiben un comportamiento de flujo Newtoniano o plástico a
la temperatura de la hilatura, no permiten hilar a partir
de ellas fibras uniformes que pueden ser convertidas por
5 tratamiento térmico ulterior en fibras capaces de desarro-
llar el orden tridimensional característico del grafito
policristalino.

Las peces carbonosas que tienen un conteni-
do de mesofase de desde aproximadamente 40% en peso hasta
10 aproximadamente 90% en peso pueden ser producidas según téc-
nicas conocidas, calentando una pez carbonosa en una atmós-
fera inerte a una temperatura por encima de alrededor de
350°C durante un tiempo suficiente para producir la canti-
dad deseada de mesofase. Por una atmósfera inerte se en-
15 tiende una atmósfera que no reacciona con la pez en las con-
diciones de calentamiento empleadas, por ejemplo una de
nitrógeno, argón, xenón, helio, y similares. El período de
calentamiento requerido para producir el deseado contenido
de mesofase varía dependiendo de la pez particular y de la
20 temperatura empleada, requiriéndose períodos de calenta-
miento más largos a bajas temperaturas que a altas tempe-
raturas. A 350°C, la temperatura mínima generalmente reque-
rida para producir mesofase, al menos una semana de calen-
tamiento, es usualmente necesaria para producir un conteni-
25 do de mesofase de aproximadamente 40%. A temperaturas de
aproximadamente 400°C a 450°C, la conversión en mesofase
se desarrolla con mayor rapidez, y usualmente puede pro-
ducirse un contenido de mesofase de 50% a tales tempera-
turas en el espacio de alrededor de 1 a 40 horas. Por es-
30 ta razón, se prefieren tales temperaturas. Temperaturas

413151



por encima de alrededor de 500°C son indeseables, y no deberá emplearse un calentamiento a esta temperatura durante más de aproximadamente 5 minutos con el fin de evitar la conversión de la pez en coque.

5 El grado en que la pez ha sido convertida en mesofase puede ser determinado con facilidad mediante un microscopio de luz polarizada y exámenes de solubilidad. Excepto ciertos productos insolubles que no son de mesofase, presentes en la pez original o que, en algunos casos, se forman al
10 calentar, la porción de la pez que no es de mesofase es fácilmente soluble en disolventes orgánicos tales como quinoleína y piridina, mientras que la porción de mesofase es esencialmente insoluble. (3). En el caso de peces que no forman productos insolubles que no son de mesofase cuando son calen-
15 tadas, el contenido de productos insolubles de la pez tratada térmicamente exceptuando el contenido de productos insolubles de la pez antes de que ésta haya sido tratado corresponde esencialmente al contenido de mesofase (4). En el caso de peces que forman productos insolubles que no son de mesofase cuando
20 son calentados, el contenido de productos insolubles de la pez tratada por calor por encima del contenido de productos insolubles de la pez antes de que ésta haya sido tratada es debido no sólo a la conversión de la pez en mesofase, sino que también representa productos insolubles que no son de
25 mesofase que se producen junto con la mesofase durante el tratamiento térmico. Peces que contienen productos insolubles infusibles que no son de mesofase (presentes en la pez original o formados al calentar) en cantidades suficientes para impedir el desarrollo de una mesofase voluminosa y homogénea son inapropiadas para - -
30 utilizarse en el presente invento, tal como arriba -



se ha indicado. Generalmente, peces que contienen más de aproximadamente 2% en peso de dichos materiales infusibles son inapropiadas. La presencia o ausencia de dichas regiones de mesofase voluminosas y homogéneas, así como la presencia o ausencia de productos insolubles que no son de mesofase e infusibles, puede ser observada visualmente mediante examen de la pez en microscopio de luz polarizada (véase por ejemplo Brooks, J. D. y Taylor, G. H. supra, y Dubois J., Agache C. y White, J. L., supra). Las cantidades de cada uno de estos materiales puede también ser estimada visualmente de esta manera.

(3) El porcentaje de productos insolubles en quinoleína (I.C.) de una pez dada es determinado por extracción con quinoleína a 75°C. El porcentaje de productos insolubles en piridina (I.P.) es determinado por extracción en aparato Soxhlet en piridina hirviendo (115°C).

(4) El contenido de productos insolubles de la pez no tratada es generalmente menor de 1% (excepto ciertas peces de alquitrán de hulla) y consiste ampliamente en coque y negro de humo que se encontraban ya en la pez original).

Peces carbonosas con base aromática que tienen un contenido de carbono de desde aproximadamente 92% en peso hasta aproximadamente 96% en peso y un contenido de hidrógeno de desde aproximadamente 4% en peso hasta aproximadamente 8% en peso son generalmente apropiadas para producir peces de mesofase que pueden emplearse para producir las fibras del presente invento. Elementos diferen-

413151



tes de carbono e hidrógeno, tales como oxígeno, azufre y ní-
trógeno, son indeseables y no deberán estar presentes en can-
tidades mayores de aproximadamente 4% en peso. La presencia
de una cantidad de elementos extraños mayor que ésta puede
5 perturbar la formación de cristalitos de carbono durante el
subsiguiente tratamiento térmico e impedir el desarrollo de
una estructura de tipo grafitico dentro de las fibras pro-
ducidas a partir de estos materiales. Además, la presencia
de elementos extraños reduce el contenido de carbono de la
10 pez y por lo tanto el límite elástico de las fibras de car-
bono. Cuando dichos elementos extraños están presentes en
cantidades de desde aproximadamente 0,5% en peso hasta aproxi-
madamente 4% en peso, las peces tienen generalmente un con-
tenido de carbono de desde aproximadamente 92 hasta 95% en
15 peso, siendo el resto hidrógeno.

La pez de petróleo, la pez de alquitrán de hulla y la
pez de acenaftileno, que son peces bien grafitizantes, son
materiales de partida preferidos para producir las peces de
mesofase que se emplean para producir las fibras del presente
20 invento. Desde luego, la pez de petróleo es el material car-
bonoso residual obtenido de la destilación de aceites crudos
o del craqueo catalítico de productos destilados de petróleo.
La pez de alquitrán de hulla se obtiene similarmente por la
destilación de hulla. Ambos materiales son peces naturales
25 comercialmente asequibles en las que la mesofase puede ser
producida con facilidad, y por esta razón son preferidos. La
pez de acenaftileno, por otro lado, es una pez sintética que
se prefiere a causa de su aptitud para producir excelentes
fibras. La pez de acenaftileno puede ser producida mediante
la pirólisis de polímeros de acenaftileno tal como se descri-
30 be por Edstrom y otros en la patente de los Estados Unidos
3.574.653.

Algunas peces, tales como pez de fluorantre-
no, se polimerizan con mucha rapidez cuando son calentadas



y no son capaces de desarrollar grandes dominios coalescidos de mesofase y, por lo tanto, no son materiales precursores apropiados. Similarmente, peces que tienen un alto contenido de productos infusibles que no son de mesofase insolubles en disolventes orgánicos tales como quinoleína o piridina, o las que forman un alto contenido de productos insolubles que no son de mesofase y son infusibles cuando son calentados, no deberán ser empleadas como materiales de partida, tal como arriba se ha explicado, ya que estas peces son incapaces de desarrollar la mesofase voluminosa homogénea necesaria para producir fibras carbonosas altamente orientadas capaces de desarrollar la característica de orden tridimensional del grafito policristalino. Por esta razón, peces que tienen un contenido de productos infusibles insolubles en quinoleína o insolubles en piridina mayor de alrededor de 2% en peso (determinado tal como arriba se ha descrito), no deberán ser empleadas, o deberán ser filtradas para eliminar este material antes de ser calentadas para producir mesofase. Preferiblemente, dichas peces son filtradas. cuando contienen más de aproximadamente 1% en peso de dicho material insoluble e infusible. La mayor parte de las peces de petróleo y de las peces sintéticas tienen un bajo contenido de productos insolubles e infusibles, y pueden ser utilizadas directamente sin dicha filtración. La mayor parte de las peces de alquitrán de hulla, por otro lado, tienen un alto contenido de productos insolubles e infusibles y requieren filtración antes de poder ser empleadas.

30 Cuando la pez es calentada a una temperatura entre 350°C y 500°C para producir mesofase, la pez, des

413 151

10



de luego, se pirolizará en un cierto grado y la composición de la pez será alterada, dependiendo de la temperatura, del tiempo de calentamiento, y de la composición y estructura del material de partida. Generalmente, sin embargo, después de calentar una pez carbonosa durante un tiempo suficiente para producir un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 90% en peso, la pez resultante tendrá un contenido de carbono de aproximadamente 94 a 96% en peso y un contenido de hidrógeno de aproximadamente 4 a 6% en peso. Cuando dichas peces contienen elementos diferentes de carbono e hidrógeno en cantidades de desde aproximadamente 0,5% en peso hasta aproximadamente 4% en peso, la pez de mesofase tendrá generalmente un contenido de carbono de aproximadamente 92 a 95% en peso, siendo el resto hidrógeno.

Después de que ha sido preparada la deseada pez de mesofase, ésta es hilada a la forma de fibras mediante técnicas convencionales, por ejemplo mediante hilatura en fusión, mediante hilatura centrífuga, mediante hilatura por soplado, o de cualquier otra manera conocida. Tal como arriba se ha indicado, con el fin de obtener fibras carbonosas altamente orientadas capaces de desarrollar el orden tridimensional característico del grafito policristalino, la pez deberá formar, bajo condiciones de quietud, una mesofase voluminosa homogénea que tenga grandes dominios coalescidos, y deberá ser no tixotrópica bajo las condiciones empleadas en la hilatura. Además, con el fin de obtener fibras uniformes a partir de dicha pez, la pez deberá ser agitada inmediatamente antes de la hilatura con el fin de entremezclar eficazmente las

413151



porciones inmiscibles de la pez que son de mesofase y que no son de mesofase.

La temperatura a la que es hilada la pez depende, desde luego, de la temperatura a la que la pez exhibe una viscosidad apropiada. Dado que la temperatura de reblandecimiento de la pez y su viscosidad a una temperatura dada aumentan según aumenta el contenido de mesofase de la pez, no se deberá permitir que el contenido de mesofase suba hasta un punto que eleve el punto de reblandecimiento de la pez hasta niveles excesivos. Por esta razón, generalmente no se emplean peces que tienen un contenido de mesofase mayor de aproximadamente 90% en peso. Peces que tienen un contenido de mesofase de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 90% en peso, sin embargo, exhiben generalmente una viscosidad de aproximadamente 10 poises a aproximadamente 200 poises a temperaturas de aproximadamente 250°C. hasta aproximadamente 450°C y pueden ser hiladas con facilidad a tales temperaturas. Con tales viscosidades, pueden hilarse de modo conveniente fibras a partir de dichas peces a una velocidad de desde aproximadamente 3 metros por minuto hasta aproximadamente 30 metros por minuto e incluso hasta de aproximadamente 900 metros por minuto. Preferiblemente, la pez empleada tiene un contenido de mesofase de aproximadamente 45% en peso a aproximadamente 65% en peso, del modo más preferible de aproximadamente 55% en peso a aproximadamente 65% en peso, y exhibe una viscosidad de aproximadamente 30 poises a aproximadamente 60 poises a temperaturas de desde alrededor de 340°C hasta alrededor de 380°C. Con tales viscosidades y temperaturas, pueden hilarse con facilidad fibras uniformes

413151

10



que tienen diámetros de desde alrededor de 10 micras a alrededor de 20 micras. No obstante, tal como ya se ha mencionado anteriormente, con el fin de obtener las fibras deseadas, es importante que la pez no sea tixotrópica y exhiba un flujo Newtoniano o plástico durante la hilatura de las fibras.

Las fibras carbonosas producidas de esta manera son materiales grafitizables altamente orientados que tienen un elevado grado de orientación preferente de sus moléculas paralelamente al eje de las fibras. Por "grafitizable" se entiende el hecho de que estas fibras son capaces de ser convertidas por medios térmicos (usualmente calentando a una temperatura por encima de alrededor de 2.500°C, por ejemplo de alrededor de 2.500°C a alrededor de 3000°C) para formar una estructura que tiene el orden tridimensional característico del grafito policristalino.

Las fibras producidas de esta manera tienen, desde luego, la misma composición química que la pez a partir de la cual fueron estiradas, e igual que dicha pez contienen de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 90% en peso de mesofase. Cuando se examinan bajo aumento por técnicas de microscopio de luz polarizada, las fibras exhiben variaciones de textura que les proporcionan el aspecto de un "minicuerpo compuesto". Grandes dominios anisótropos alargados que tienen un aspecto de forma fibrilar pueden ser vistos distribuidos a lo largo de la fibra. Estos dominios anisótropos están altamente orientados y alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras. Se cree que estos dominios anisótropos, que son alargados por las fuerzas de cizallamiento ejercidas sobre la pez duran-

413151



te la hilatura de las fibras, no están compuestos enteramente por mesofase, sino que están también compuestos por porciones que no son de mesofase. Evidentemente, la porción que no es de mesofase es orientada, así como estirada a la forma de dominios alargados, durante la hilatura por estas fuerzas de cizallamiento y por los efectos de orientación ejercidos por los dominios de mesofase cuando estos son alargados. También pueden estar presentes regiones isótropas, aunque pueden no ser visibles y son difíciles de diferenciar de las regiones anisótropas que muestran extinción. Característicamente, los dominios alargados orientados tienen diámetros por encima de 5000 \AA , generalmente de aproximadamente 10.000 \AA a aproximadamente 40.000 \AA , y a causa de su gran tamaño son observados con facilidad cuando son examinados por técnicas convencionales de microscopio de luz polarizada con un aumento de 1000. (El máximo poder de resolución de un microscopio de luz polarizada normal que tiene un factor de aumento de 1000 es sólo de unas pocas décimas de micra [$1 \text{ micra} = 10.000 \text{ \AA}$], y dominios anisótropos que tienen dimensiones de 1.000 \AA o menos no pueden ser detectados por esta técnica). Por otro lado, fibras estiaradas a partir de peces que no son de mesofase no contienen ningún dominio anisótropo orientado que pueda ser observado al ser examinado de esta manera. De modo similar fibras de carbono preparadas a partir de precursores de rayón y acrílicos no manifiestan la presencia de dominios anisótropos orientados al ser examinados de esta manera.

El espectro de difracción de rayos X de las fibras carbonosas producidas a partir de peces de mesofa-

413151 10



se de acuerdo con el presente invento indican que las
fibras están caracterizadas por un alto grado de orienta-
ción preferente de las moléculas de pez paralelamente al
eje de las fibras. Esto resulta evidente a partir de los
5 cortos arcos que constituyen la banda (002) del espectro
de difracción. Una exploración con microdensitómetro de
la banda (002) de la película de rayos X expuesta indica
que esta orientación preferida es generalmente de alrededor
de 20° a alrededor de 35°, usualmente de alrededor de
10 25° a alrededor de 30° (expresado como la anchura plena
al semimáximo de la distribución de intensidad azimutal).
La altura de apilamiento aparente (L_c) de los dominios
alineados de moléculas de pez, determinada de manera simi-
lar mediante exploración con microdensitómetro de la an-
15 chura del arco de difracción (002), es generalmente de
aproximadamente 25 Å a aproximadamente 60 Å, usualmente
de aproximadamente 30 Å a aproximadamente 50 Å. El dis-
tanciamiento entre capas de los dominios alineados (d),
calculado a partir de la distancia entre los arcos de di-
20 fracción (002), es típicamente de desde alrededor de 3,40
Å hasta alrededor de 3,55 Å, usualmente de desde alrededor
de 3,45 Å hasta alrededor de 3,55 Å. Dichas fibras están
caracterizadas usualmente por una densidad de aproximada-
mente 1,25 g/cm³ a aproximadamente 1,40 g/cm³, y del modo
25 más típico de aproximadamente 1,30 g/cm³ a aproximadamente
1,35 g/cm³.

A causa de la naturaleza termoplástica de
la mayor parte de las fibras carbonosas producidas de
acuerdo con el presente invento, usualmente es necesario
30 curar térmicamente estas fibras antes de que puedan ser

413151



5 carbonizadas. Si bien fibras hiladas a partir de una pez que contiene por encima de aproximadamente 85% en peso de mesofase retienen con frecuencia su forma cuando son carbonizadas sin ningún curado térmico previo, las fibras hiladas a partir de una pez que contiene menos de alrededor de 85% en peso de mesofase requieren un cierto curado térmico antes de que puedan ser carbonizadas.

10 El curado térmico de las fibras se efectúa con facilidad calentando las fibras en una atmósfera que contiene oxígeno durante un tiempo suficiente para hacerlas infusibles. La atmósfera que contiene oxígeno que se emplea puede ser de oxígeno puro o una atmósfera rica en oxígeno. Del modo más conveniente, se emplea aire en calidad de atmósfera oxidante.

15 El tiempo requerido para efectuar el curado térmico de las fibras variará, desde luego, dependiendo de factores tales como la atmósfera oxidante particular, la temperatura empleada, el diámetro de las fibras, la pez particular a partir de la que se preparen las fibras, y el contenido de mesofase de tal pez. Generalmente, sin embargo, el curado térmico de las fibras puede efectuarse en períodos de tiempo relativamente cortos, usualmente en un espacio de tiempo de alrededor de 5 minutos a alrededor de 60 minutos.

25 La temperatura empleada para efectuar el curado térmico de las fibras no debe exceder, desde luego, de la temperatura de reblandecimiento de las fibras. La temperatura máxima que puede emplearse dependerá por lo tanto de la pez particular a partir de la que fueron hiladas las fibras, y del contenido de mesofase de dicha pez.

413151

10



5 Cuanto más elevado es el contenido de mesofase de las fi-
bras, mayor será su temperatura de reblandecimiento, y ma-
yor será la temperatura que puede emplearse para efectuar
el curado térmico. A temperatura mayores, desde luego, fi-
bras de un diámetro dado pueden curarse térmicamente en me-
nos tiempo que el que es posible a temperaturas más bajas.
Por otro lado, fibras que tienen un menor contenido de me-
sofase requieren un tratamiento térmico relativamente más
largo a temperaturas algo más bajas para hacerlas infusi-
bles.

10 Una temperatura mínima de al menos 250°C es
necesario en general para curar térmicamente de modo eficaz
las fibras carbonosas producidas de acuerdo con el invento.
Temperaturas por encima de 400°C pueden provocar fusión y/o
15 combustión excesiva de las fibras y deberán ser evitadas.
Preferiblemente, se emplean temperaturas de aproximadamen-
te 300°C a aproximadamente 390°C. A dichas temperaturas,
el curado térmico puede efectuarse de modo general en el
espacio de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60
20 minutos. Ya que es indeseable oxidar las fibras más de lo
necesario para hacerlas totalmente infusibles, las fibras
no son calentadas generalmente durante períodos de tiempo
más largos que alrededor de 60 minutos, o a temperaturas
por encima de 400°C.

25 Después de que las fibras han sido curadas
térmicamente, las fibras infusibles son carbonizadas por
calentamiento en una atmósfera inerte, tal como la que se
ha descrito anteriormente, a una temperatura suficientemen-
te elevada para eliminar hidrógeno y otros elementos volá-
tiles y producir una fibra que sustancialmente es entera-



mente de carbono. Fibras que tienen un contenido de carbono mayor de aproximadamente 98% en peso pueden ser producidas generalmente calentando a una temperatura por encima de alrededor de 1.000°C, y a temperaturas por encima de alrededor de 1.500°C las fibras están completamente carbonizadas. Si bien el grado de orientación preferente de la fibra original resulta algo degradado cuando las fibras son calentadas a aproximadamente 1.000°C, al calentar adicionalmente mejora el grado de orientación preferente, y a aproximadamente 1.300°C es sustancialmente el mismo que en la fibra original.

Usualmente, la carbonización se efectúa a una temperatura de aproximadamente 1.000°C a aproximadamente 2.000°C, preferiblemente desde aproximadamente 1.500°C a 1.700°C. Generalmente, se emplean tiempos de permanencia de desde alrededor de 0,5 minutos a alrededor de 25 minutos, preferiblemente de alrededor de 1 minuto a alrededor de 5 minutos. Si bien pueden emplearse con buenos resultados tiempos de calentamiento más extensos, dichos tiempos de permanencia son antieconómicos y, como cuestión práctica, no existe ninguna ventaja en emplear dichos períodos largos.

Con el fin de asegurar que la velocidad de pérdida de peso de las fibras no resulte tan excesiva que perturbe la estructura de las fibras, se prefiere calentar las fibras durante un breve período a una temperatura de aproximadamente 700°C a aproximadamente 900°C antes de que éstas sean calentadas hasta su temperatura de carbonización final. Usualmente son suficientes tiempos de permanencia a estas temperaturas de desde aproximadamente 30

413151



5 segundos hasta aproximadamente 5 minutos. Preferiblemente, las fibras son calentadas a una temperatura de aproximadamente 700°C durante aproximadamente medio minuto y luego a una temperatura de aproximadamente 900°C durante el mismo tiempo. En cualquier caso, la velocidad de calentamiento debe ser controlada de manera que la volatilización no se desarrolle con una velocidad excesiva.

10 En un método preferido de tratamiento térmico, filamentos continuos de las fibras son hechos pasar a través de una serie de zonas de calentamiento que son mantenidas a temperaturas sucesivamente mayores. Si se desea, la primera de dichas zonas puede contener una atmósfera oxidante en donde se efectúa el curado térmico de las fibras. Pueden utilizarse diversas disposiciones de
15 aparatos para proporcionar la serie de zonas de calentamiento. Así, puede utilizarse un horno en el que las fibras son hechas pasar a través del horno varias veces y en que la temperatura es aumentada cada vez. Alternativamente, las fibras pueden ser sometidas a una única pasada a través de varios hornos, siendo mantenido cada horno sucesivo a una temperatura más elevada que la del horno precedente. También, puede utilizarse un único horno con
20 varias zonas de calentamiento mantenidas a temperaturas cada vez mayores en la dirección de desplazamiento de las fibras.

25 Las fibras de carbono producidas de esta manera tienen una estructura altamente orientada caracterizada por la presencia de cristalitas de carbono alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras, y son materiales grafitizables que al ser calentados a
30



temperaturas de grafitización desarrollan el orden tridimensional característico del grafito policristalino y las propiedades de tipo grafitico asociadas con éste, tales como alta densidad y baja resistividad eléctrica. Cuando se examinan bajo aumento por técnicas de microscopio de luz polarizada, las fibras que han sido oxidadas antes de ser carbonizadas exhiben un aspecto de textura similar al de sus precursores según se acaban de estirar. Los grandes dominios grafitizables alargados y orientados presentes en las fibras según se acaban de estirar también están presentes en las fibras carbonizadas e igual que en las fibras según se acaban de estirar, los dominios están alineados de modo preferentemente paralelamente al eje de las fibras. Las fibras que han sido carbonizadas sin previa oxidación, por otro lado, ya no se asemejan al aspecto de textura fina de las fibras según se acaban de hilar, sino que están caracterizadas en vez de ello por un tamaño de dominio mucho mayor. Durante el proceso de carbonización, los dominios de mesofase presentes en las fibras no oxidadas, según se acaban de hilar, se combinan entre sí y con la pez que no es de mesofase presente para producir dominios orientados muy grandes que, como en las fibras según se acaban de hilar, están alineadas preferentemente de modo paralelo al eje de las fibras. En las fibras que han sido oxidadas antes de carbonización, sin embargo, el desarrollo de dominios muy grandes, tal como están presentes en las fibras carbonizadas sin oxidación, es inhibido por la oxidación que se produce cuando las fibras son calentadas en la presencia de oxígeno. Como resultado de ello, los dominios orientados de las fibras

413151



5 carbonizadas sin previa oxidación son mucho mayores que los dominios orientados de las fibras carbonizadas después de oxidación (anchura real desde aproximadamente 10.000 Å hasta aproximadamente 100.000 Å, en comparación con desde alrededor de 5.000 Å hasta alrededor de 40.000 Å).

10 Los cortos arcos que constituyen la banda (002) del espectro de difracción de rayos X de fibras de carbono producidas de acuerdo con el presente invento indican que las fibras están caracterizadas por un alto grado de orientación preferente de sus cristalitos de carbono paralelamente al eje de las fibras. La exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta indica que el parámetro de orientación preferente (FWHM) de fibras calentadas a aproximadamente 1.000°C

15 es menor de aproximadamente 45°, y usualmente es de aproximadamente 30° a aproximadamente 40°. Fibras calentadas a aproximadamente 2.000°C tienen un grado más elevado de orientación preferente, es decir tienen un parámetro de orientación preferente (FWHM) de desde aproximadamente

20 10° hasta aproximadamente 20°, usualmente de alrededor de 13° a alrededor de 17°. Una mejora adicional en el grado de orientación preferente se obtiene calentando las fibras a temperaturas todavía más elevadas. Por lo tanto, aunque

25 las fibras según se acaban de estirar experimentan una cierta degradación en cuanto al grado de orientación preferente cuando son calentadas a 1.000°C, se obtiene un grado de orientación preferente mucho más elevado al calentar adicionalmente a una temperatura de aproximadamente 2.000°C.

30 Tal como se ha indicado anteriormente, el grado de orienta-



ción preferente de fibras calentadas a aproximadamente 1.300°C es sustancialmente el mismo que en sus precursores según se acababan de estirar, por ejemplo de aproximadamente 20° a aproximadamente 35°, y usualmente de aproximadamente 25° a aproximadamente 30°.

La exploración con microdensitómetro de la anchura del arco de difracción (002) del espectro de difracción de rayos X de fibras calentadas a aproximadamente 1.000°C indica que la altura de apilamiento aparente (L_c) de los cristalitas de carbono de las fibras es generalmente de aproximadamente 15 Å a aproximadamente 25 Å, usualmente de alrededor de 18 Å a alrededor de 22 Å. Para fibras calentadas a aproximadamente 2.000°C, la altura de apilamiento aparente (L_c) es generalmente superior a aproximadamente 75 Å, usualmente de alrededor de 80 Å a alrededor de 100 Å. La altura de apilamiento aparente mejora con facilidad a valores significativamente más altos cuando el calentamiento se realiza a temperaturas todavía mayores.

El distanciamiento entre capas de los cristalitas de carbono de fibras calentadas a aproximadamente 1.500°C, calculado a partir de la distancia entre los arcos de difracción (002), es típicamente de alrededor de 3,40 Å a alrededor de 3,43 Å. Se ha encontrado que estas fibras están caracterizadas por resistencias a la tracción mayores de aproximadamente 7×10^3 kg/cm², por ejemplo de desde aproximadamente 7×10^3 kg/cm² hasta aproximadamente

413151

10



14 x 10³ kg/cm², y por un módulo de elasticidad de Young mayor de aproximadamente 1,4 x 10⁶ kg/cm², por ejemplo de desde alrededor de 1,4 x 10⁶ kg/cm² a alrededor de 2,8 x 10⁶ kg/cm². Usualmente, la resistencia a la tracción de las fibras es de aproximadamente 9,8 x 10³ kg/cm² a aproximadamente 11,2 x 10³ kg/cm² y el módulo de Young es de aproximadamente 1,75 x 10⁶ kg/cm² a aproximadamente 2,45 x 10⁶ kg/cm².

Las fibras calentadas a una temperatura de aproximadamente 1.500°C son bastante densas, exhibiendo una densidad superior a 2,1 g/cm³, usualmente de alrededor de 2,1 g/cm³ a alrededor de 2,2 g/cm³. La resistividad eléctrica de dichas fibras es generalmente de aproximadamente 800 x 10⁶ ohm-centímetros a aproximadamente 1.200 x 10⁻⁶ ohm-centímetros.

Si se desea, las fibras carbonizadas pueden ser calentadas ulteriormente en una atmósfera inerte, tal como se ha descrito anteriormente, a una temperatura todavía mayor en un margen de aproximadamente 2.500°C a aproximadamente 3.300°C, preferiblemente de alrededor de 2.800°C a alrededor de 3.000°C, con el fin de producir fibras que no sólo tienen un alto grado de orientación preferente de sus cristalitas de carbono paralelamente al eje de las fibras, sino también poseen una estructura característica del grafito policristalino. Es satisfactorio un tiempo de permanencia de alrededor de 1 minuto, si bien pueden emplearse tanto tiempos más cortos como tiempos más largos, por ejemplo de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 5 minutos o incluso tiempos más largos. Tiempos de permanencia más largos de 5 minutos son antieconómicos y no



son necesarios, pero si se desea pueden ser empleados.

Las fibras producidas por calentamiento a una temperatura por encima de aproximadamente 2.500°C, preferiblemente por encima de aproximadamente 2.800°C, están caracterizadas por tener el orden tridimensional del grafito policristalino. Este orden tridimensional es demostrado con claridad por el espectro de difracción de rayos X de las fibras, específicamente por la presencia de la línea de retículo cruzado (112) y por la resolución de la banda (10) en dos líneas distintas, (100) y (101). Los cortos arcos que constituyen las bandas (001) del espectro muestran que los cristalitos de carbono de las fibras están alineados preferentemente de modo paralelo al eje de las fibras. La exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta indica que esta orientación preferente no es mayor de aproximadamente 10°, y usualmente es de aproximadamente 5° a aproximadamente 10° (expresado como la anchura plena al semi-máximo de la distribución de intensidad azimutal). El tamaño aparente de capa (L_a) y la altura aparente de apilamiento (L_c) de los cristalitos son superiores a 1000 Å y por lo tanto son demasiado grandes para ser medidos por técnicas de rayos X.

El distanciamiento entre capas (d) de los cristalitos, calculado a partir de la distancia entre los correspondientes arcos de difracción (001), no es mayor de 3,37 Å, y usualmente es de 3,36 Å a 3,37 Å. El parámetro de desorientación (p) que corresponde a un distanciamiento entre capas de 3,37 Å, según se determina por la relación de R. E. Franklin, *supra*, es de aproximadamente 0,4, mientras que el que corresponde a un distanciamiento entre ca-

413151



pas de $3,36 \text{ \AA}$ es de aproximadamente 0,25.

5 Cuando las fibras son examinadas bajo aumento por técnicas de microscopio de luz polarizada, exhiben un aspecto similar al de sus fibras precursoras, e igual que sus precursoras, están caracterizadas por la presencia de grandes dominios alargados y orientados (ahora grafiticos en lugar de grafitizables) alineados preferentemente de modo paralelo al eje de las fibras. La anchura de estos dominios es normalmente de aproximadamente 10 5.000 \AA a aproximadamente 40.000 \AA , excepto cuando las fibras son producidas a partir de fibras que han sido carbonizadas y grafitizadas sin anterior oxidación, en cuyo caso la anchura de los dominios es normalmente de aproximadamente 10.000 \AA a aproximadamente 100.000 \AA .

15 Además de tener una estructura característica de la del grafito policristalino, las fibras están caracterizadas por propiedades de tipo grafitico asociadas con tal estructura, tales como alta densidad y baja resistividad eléctrica. Típicamente, estas fibras tienen una densidad superior a $2,1 \text{ g/cm}^2$, hasta de $2,2 \text{ g/cm}^3$, y valores superiores. Se ha encontrado que la resistividad eléctrica de las fibras es menor de $250 \times 10^{-6} \text{ ohm-centímetros}$, usualmente de aproximadamente $150 \times 10^{-6} \text{ ohm-centímetros}$ a aproximadamente $200 \times 10^{-6} \text{ ohm-centímetros}$.

25 Las fibras están caracterizadas también por elevados módulos y altas resistencias a la tracción. Por lo tanto, se ha encontrado que estas fibras están caracterizadas por resistencias a la tracción superiores a aproximadamente $14 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ y por un módulo de elasticidad de Young superior a aproximadamente $3,5 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$. Usual-



mente, dichas fibras tienen una resistencia a la tracción superior a aproximadamente $17,5 \times 10^3$ kg/cm², por ejemplo de aproximadamente $17,5 \times 10^3$ kg/cm² a aproximadamente $24,5 \times 10^3$ kg/cm² y un módulo de Young superior a aproximadamente $5,25 \times 10^6$ kg/cm², por ejemplo desde aproximadamente $5,25 \times 10^6$ kg/cm² hasta aproximadamente $8,40 \times 10^6$ kg/cm².

Por lo tanto, el presente invento proporciona un método conveniente de preparar fibras de alta resistencia mecánica y elevado módulo, con elevados rendimientos, a partir de precursores de alto contenido de carbono, baratos y fácilmente asequibles. Las fibras pueden ser utilizadas en las mismas aplicaciones en que han sido empleadas anteriormente fibras de alto módulo y elevada resistencia mecánica, tal como en la preparación de cuerpos compuestos. Las fibras son especialmente útiles en aplicaciones en las que son importantes una elevada conductividad eléctrica y una conductividad térmica a lo largo del eje de las fibras, por ejemplo pueden ser utilizadas para producir elementos calefactores a base de tela grafitica. A causa de su resistividad eléctrica extremadamente baja, las fibras pueden ser empleadas como material de relleno o de carga en la producción de electrodos de grafito.

EJEMPLOS

Los siguiente ejemplos están dados con fines de



413151

ilustración de modo que los expertos en la materia puedan comprender mejor el invento. Deberá entenderse que éstos son solamente ilustrativos, y no deberán ser considerados como limitativos del invento de ningún modo.

5

EJEMPLO 1

Una pez de acenaftileno fue preparada calentando acenaftileno para formar una mezcla polímera, y luego piro-
lizando la mezcla por calentamiento a reflujo de la misma
10 durante 6 horas. Al final de este período de tiempo, se hizo
borbotear aire a través de la pez durante aproximadamen-
te 7 horas mientras que la pez era mantenida a una tempera-
tura de aproximadamente 250°C con el fin de eliminar acenaft-
teno y otros compuestos volátiles. La pez resultante tenía
15 una densidad de 1,29 g/cm³, una temperatura de reblandeci-
miento de 234°C, y contenía 0,6% en peso de productos inso-
lubles en quinoleína (el I. Q. fue determinado por extrac-
ción con quinoleína a 75°C). El análisis químico mostró un
contenido de carbono de 94,91% y un contenido de hidrógeno
20 de 4,49%.

Una porción de la pez producida de esta manera fue
añadida a un cilindro de extrusión y calentada en el extru-
sor a 400°C durante un período de dos horas bajo una atmósfe-
ra de nitrógeno. Luego la temperatura de la pez fue aumenta-
25 da de 400°C a 436°C durante un período de aproximadamente 3,5



horas. Cuando la pez alcanzó esta última temperatura se utilizó un pistón para aplicar presión a la pez mientras que la pez fundida era extruida a través de un orificio de abertura muy pequeña (diámetro 0,375 mm) en el fondo del extrusor para producir un filamento que fue retirado por una bobina a una velocidad de aproximadamente 6 metros/minuto. El filamento pasó a través de una atmósfera de nitrógeno según abandonaba el orificio del extrusor y antes de ser recogido por la bobina. Se produjo de esta manera una considerable cantidad de fibra con un diámetro de 20 a 30 micras, a una temperatura entre 436°C y 440°C.

Una muestra de la pez que había sido calentada a 438°C se encontró que contenía 88% en peso de productos insolubles en piridina, indicando un contenido de mesofase de aproximadamente 88% (El I.P. fue determinado por extracción en aparato Soxhlet en piridina hirviend^o). Una fibra hilada a partir de esta pez fue examinada por técnicas de difracción de rayos X y se mostró que estaba altamente orientada (se encontró que la orientación preferente de la fibra, determinada por exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta, era de 26° [FWHM]). La altura aparente de apilamiento, L_c , de los dominios alineados de moléculas de pez en la fibra se determinó que era de 40 Å por exploración con microdensitómetro de la anchura del arco de difracción (002).

413 151.28 JUL.



5 El examen en microscopio de luz polarizada de fibras iguales indicó la presencia de grandes dominios anisótropos alargados, que tenían un aspecto de forma fibrilar, alineados de modo preferente paralelamente al eje de las fibras.

10 Una porción de las fibras según se acaban de estirar, producidas de esta manera, fue calentada a 343°C en oxígeno durante un período de aproximadamente una hora, y se mantuvo a esta temperatura durante aproximadamente seis minutos. Las fibras oxidadas resultantes eran totalmente infusibles y podrían ser calentadas a temperaturas elevadas sin alabearse.

15 Las fibras infusibles fueron calentadas a una temperatura de 812°C durante un período de aproximadamente 100 minutos en una atmósfera de argón, y luego a diversas temperaturas hasta llegar a 2.000°C en el espacio de aproximadamente media hora. En cada caso las fibras fueron mantenidas a la temperatura de tratamiento térmico final durante aproximadamente 10 minutos.

20 Fibras que tenían diámetros menores de 30 micras producidas de esta manera exhibieron resistencia a la tracción superiores a 7×10^3 kg/cm² y módulos de elasticidad de Young superiores a aproximadamente $1,4 \times 10^6$ kg/cm². A título ilustrativo, una fibra tratada a 1.200°C tenía una resistencia a la tracción de $9,03 \times 10^3$ kg/cm² y un módulo de

25

413151

28 JUL



Young de $1,617 \times 10^6$ kg/cm². Una fibra tratada a 1.400°C tenía una resistencia a la tracción de $9,38 \times 10^3$ kg/cm² y un módulo de Young de $1,841 \times 10^6$ kg/cm² mientras que una fibra calentada a 1600°C tenía una resistencia a la tracción de $8,96 \times 10^3$ y un módulo de Young de $2,636 \times 10^6$ kg/cm².

Estudios de difracción de rayos X de fibras preparadas de una manera similar (por calentamiento de fibras producidas a partir de la misma pez a 350°C en oxígeno a una velocidad de 10°C/minuto y subsiguientemente por carbonización de la misma calentando a una temperatura de 1.000°C en una atmósfera de argón durante un período de una hora) mostraron que dichas fibras tienen una orientación preferente (FWHM) de 33° y una altura aparente de apilamiento (L_c) de 19 Å. Después de ser calentadas a 3000°C, las fibras tratadas térmicamente tenían una orientación preferente de aproximadamente 8° y un tamaño aparente de capa (L_c) y una altura aparente de apilamiento (L_c) superiores a 1.000 Å.

El examen en microscopio de luz polarizada de fibras preparadas de manera similar pero tratadas térmicamente a 1.605°C indicó la presencia de grandes dominios grafitizables alargados y orientados que se asemejaban a los de las fibras según se acaba de estirar. Fibras preparadas de la misma manera pero tratadas térmicamente a 3.000°C estaban caracterizadas similarmente por grandes dominios alargados y orientados alineados de modo preferente paralelamente

413151



te al eje de las fibras (si bien ahora grafiticos en lugar de grafitizables).

EJEMPLO 2

5 Se empleó una pez de petróleo comercial para producir una pez que tenía un contenido de mesofase de aproximadamente 50% en peso. La pez precursora tenía una densidad de 1,233 g/cm³, una temperatura de reblandecimiento de 120,5°C y contenía 0,83% en peso de productos insolubles en quinoleína (el I.Q. fue determinado por extracción con quinoleína a 10 75°). El análisis químico mostró un contenido de carbono de 93,3%, un contenido de hidrógeno de 5,6% un contenido de azufre de 0,94% y 0,044% de cenizas.

 La pez de mesofase fue producida por calentamiento de la pez de petróleo precursora a una temperatura de aproximadamente 400°C durante alrededor de 32 horas bajo una atmósfera de nitrógeno.

 Después del calentamiento la pez contenía 49,3% en peso de productos insolubles en quinoleína, indicando que la 20 pez tenía un contenido de mesofase muy próximo al 50%. Una porción de esta pez fue transferida al cilindro de extrusión descrito en el Ejemplo 1 y fue hilada a la forma de fibras a una temperatura de 372°C empleando velocidades de hilatura entre 6 y 24 metros/minuto. Se empleó una atmósfera de nitrógeno igual que en el Ejemplo 1. Se produjeron fibras con 12



413151

a 23 micras de diámetro.

Estudios de difracción de rayos X con fibras preparadas de una manera similar (hiladas a partir de la misma pez a una temperatura de 350°C después de que la pez hu
bo sido calentada durante 10 horas a 400°C), mostraron que
5 dichas fibras tenían una orientación preferente (FWHM) de
29° (determinada por exploración con microdensitómetro de
la banda (002) de la película de rayos X expuesta). La al-
tura aparente de apilamiento, L_c , de los dominios alineados
10 de moléculas de pez en la fibra se determinó que era de 47
Å mediante exploración con microdensitómetro de la anchura
del arco de difracción (002).

El examen con microscopio de luz polarizada de una
fibra igual indicó la presencia de grandes dominios anisótro-
15 pos alargados que tenían un aspecto de forma fibrilar, ali-
neados preferentemente de modo paralelo al eje de la fibra.

Una porción de las fibras según se acababan de esti-
rar, producidas de esta manera, fue calentada a 300°C en oxí-
geno durante un período de aproximadamente media hora y man-
20 tenida a esta temperatura durante aproximadamente un cuarto
de hora. Las fibras oxidadas resultantes eran totalmente in-
fusibles y podrían ser calentadas a temperaturas elevadas
sin alabearse.

Las fibras infusibles fueron calentadas a una tem-
25 peratura de 800°C durante un período de alrededor de 80 mi-

413151

28 JUN 1965



5 nutos en una atmósfera de nitrógeno, mantenidas a esta temperatura durante aproximadamente 10 minutos, y luego calentadas a una temperatura final entre 1400°C y 1.800°C en argón a una velocidad de 50°C - 100°C/minuto. En cada uno de los casos, las fibras fueron mantenidas a la temperatura de tratamiento térmico final durante aproximadamente 15 minutos.

10 Fibras que tenían resistencias a la tracción superiores a 7×10^3 kg/cm² y módulos de elasticidad de Young superiores a aproximadamente $1,4 \times 10^6$ kg/cm² fueron preparados de esta manera. Ilustrativamente, una fibra calentada a 1.600°C tenía una resistencia a la tracción de $14,07 \times 10^3$ kg/cm² y un módulo de elasticidad de Young a $2,282 \times 10^6$ kg/cm². La fibra calentada a 1.800°C tenía una resistencia a la tracción de $10,43 \times 10^3$ kg/cm² y un módulo de Young de $3,724 \times 10^6$ kg/cm².

15 Estudios de difracción de rayos X con fibras preparadas de una manera similar (calentando fibras producidas a partir de la misma pez a 350°C en oxígeno a una velocidad de 10°C/minuto y carbonizando subsiguientemente a éstas por calentamiento a una temperatura de 1.000°C en una atmósfera de argón durante un período de alrededor de una hora) mostraron que dichas fibras tenían una orientación preferente (FWHM) de 40° y una altura aparente de apilamiento (L_c) de 21 Å. Después de haber sido calentada a 3.000°C, la fibra



413151

tratada térmicamente tenía una orientación preferente de aproximadamente 8° y un tamaño aparente de capa (L_a) y una altura aparente de apilamiento (L_c) superiores a 1.000 \AA .

5 El examen con microscopio de luz polarizada de fibras preparadas de igual manera pero tratadas térmicamente a 1.675°C indicó la presencia de grandes dominios grafitizables alargados y orientados que se asemejaban a los de la fibra según se acaba de estirar. Fibras preparadas de la misma manera pero tratadas térmicamente a 3.000°C estaban
10 caracterizadas similarmente por grandes dominios alargados y orientados alineados de modo preferente paralelamente al eje de la fibra (aunque ahora grafiticos en lugar de grafitizables).

15 Se ha encontrado que fibras preparadas de manera similar y calentadas a temperaturas superiores a 3.000°C tienen resistencias a la tracción superiores a $21 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ y módulos de Young superiores a $7 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$.

20 Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, los días 30 de Marzo de 1972, bajo el nº 239.490 y 5 de Marzo de 1973, bajo el nº 338.147, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

28 JUL 1977

413151

- REIVINDICACIONES -

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para preparar fibras de carbono grafitizable que tienen un diámetro no mayor de 30 micras y un parámetro de orientación preferida de menos de 45° (determinado por exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta de la fibra y expresado como la anchura total a la mitad del máximo de la distribución de intensidad azimutal), que comprende hilar una fibra carbonosa con un diámetro no mayor de 30 micras a partir de una pez carbonosa que contiene de 40% en peso a 90% en peso de mesofase, cuya mesofase, en condiciones de quietud, forma una mesofase voluminosa homogénea que tiene grandes dominios coalescidos de moléculas alineadas en exceso de 200 micras, siendo dicha pez no tixotrópica y teniendo una viscosidad de 10 poises a 200 poises a la temperatura de hilatura; calentar la fibra hilada en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 250°C a 400°C durante un tiempo





suficiente para hacerla infusible; y calentar luego la fi
bra infusible así producida en una atmósfera inerte a una
temperatura de al menos 1000°C.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
en el que la fibra es calentada adicionalmente a una tempe
ratura de al menos 2.500°C para producir una fibra de gra-
fito que tiene una orientación preferida no mayor de 10°.

10 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1ª o 2ª, en el que la fibra es calentada en una atmósfera
que contiene oxígeno a una temperatura comprendida entre
300°C y 390°C.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª,
en el que la atmósfera que contiene oxígeno se selecciona
de entre aire y oxígeno.

15 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicaciones 1ª a 4ª, en el que la fibra carbonosa es hila
da a una temperatura a la cual la pez tiene una viscosidad
de 30 poises a 60 poises.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,
en el que la pez contiene de 45% en peso a 65% en peso de
mesofase.

7ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS DE CAR-
BONO GRAFITIZABLE.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.



413151

28



Esta Memoria consta de cincuenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUL. 1975

P.A.

5

Alberto de Euzobere

Por Poder.

24-7-75
jui

- 52 -





EXPLICACION DE LAS FIGURAS DE LOS DIBUJOS

- 5
- FIGURA 1.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de mesofase de acenaftileno, según se acaban de estirar.
- FIGURA 2.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de mesofase de petróleo, según se acaban de estirar.
- 10
- FIGURA 3.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase, según se acaban de estirar.
- FIGURA 4.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase, según se acaban de estirar.
- 15
- FIGURA 5.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase, oxidadas a 350°C y carbonizadas a 1.000°C.
- FIGURA 6.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase, oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C.
- 20
- FIGURA 7.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase oxidadas a 350°C y carbonizadas a 1.000°C.
- FIGURA 8.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C.
- 25
- FIGURA 9.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de acenaftileno de mesofase oxidadas a 350°C y carbonizadas a 1.000°C.

10 MAY 1973



- FIGURA 10.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de acenaftileno de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C.
- 5 FIGURA 11.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de petróleo de mesofase oxidadas a 350°C y carbonizadas a 1.000°C.
- FIGURA 12.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de pez de petróleo de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C.
- 10 FIGURA 13.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de poliacrilonitrilo oxidadas a 200-250°C y calentadas a 3.000°C.
- FIGURA 14.- Espectro de difracción de rayos X de fibras de rayón estabilizadas térmicamente en aire a 260-280°C y calentadas a 3.000°C.
- 15 FIGURA 15.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo de mesofase según se acaban de estirar, secciones transversales.
- FIGURA 16.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo de mesofase según se acaban de estirar, sección longitudinal.
- 20 FIGURA 17.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo de mesofase oxidadas a 350°C y carbonizadas a 1.675°C., sección transfer-
- 25 sal.
- FIGURA 18.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo de mesofase oxidadas a 350°C y carbonizadas a 1.675°C, sección longitudinal.



- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- FIGURA 19.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C, sección transversal.
 - FIGURA 20.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C, sección longitudinal.
 - FIGURA 21.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno de mesofase según se acaban de estirar, sección transversal.
 - FIGURA 22.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno de mesofase oxidadas a 350°C y carbonizadas a 1.605°C, sección transversal.
 - FIGURA 23.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno de mesofase carbonizadas a 1.600°C sin oxidación previa, sección transversal.
 - FIGURA 24.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C, sección transversal.
 - FIGURA 25.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C, sección longitudinal.
 - FIGURA 26.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase según se acaban de estirar, secciones transversales.
 - FIGURA 27.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase según se acaban de estirar, sección longitudinal.



- FIGURA 28.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase oxidadas a 340°C y carbonizadas a 1.600°C, sección transversal.
- 5 FIGURA 29.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase oxidadas a 340°C y carbonizadas a 1.600°C, sección longitudinal.
- 10 FIGURA 30.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase oxidadas a 340°C y calentadas a 3.000°C, secciones transversales.
- 15 FIGURA 31.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de petróleo que no son de mesofase oxidadas a 340°C y calentadas a 3.000°C, sección longitudinal.
- 20 FIGURA 32.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase, según se acaban de estirar, secciones transversales.
- 25 FIGURA 33.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase oxidadas a 315°C y carbonizadas a 1.505°C, sección transversal.
- 30 FIGURA 34.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase oxidadas a 315°C y calentadas a 2.000°C, sección transversal.
- 30 FIGURA 35.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase oxidadas



das a 350°C y calentadas a 3.000°C, secciones transversales.

5 FIGURA 36.- Micrografía de luz polarizada de fibras de pez de acenaftileno que no son de mesofase oxidadas a 350°C y calentadas a 3.000°C, sección longitudinal.

FIGURA 37.- Micrografía de luz polarizada de fibras de poliacrilonitrilo oxidadas a 200-250°C y calentadas a 400°C, secciones transversales.

10 FIGURA 38.- Micrografía de luz polarizada de fibras de poliacrilonitrilo oxidadas a 200-250°C y calentadas a 400°C, secciones longitudinales.

15 FIGURA 39.- Micrografía de luz polarizada de fibras de poliacrilonitrilo oxidadas a 200-250°C y carbonizadas a 1.400°C, secciones transversales.

FIGURA 40.- Micrografía de luz polarizada de fibras de poliacrilonitrilo oxidadas a 200-250°C y carbonizadas a 1.400°C, secciones longitudinales.

20 FIGURA 41.- Micrografía de luz polarizada de fibras de poliacrilonitrilo, oxidadas a 200-250°C y calentadas a 2.800°C, secciones transversales.

25 FIGURA 42.- Micrografía de luz polarizada de fibras de poliacrilonitrilo oxidadas a 200-250°C y calentadas a 2.800°C, secciones longitudinales.

30 FIGURA 43.- Micrografía de luz polarizada de fibras de rayón estabilizadas térmicamente en aire a 260-280°C y calentadas a 300°C, secciones transversales.

10 MAR 1973



- FIGURA 44.- Micrografía de luz polarizada de fibras de rayón estabilizadas térmicamente en aire a 260-280°C y calentadas a 300°C, secciones longitudinales.
- 5 FIGURA 45.- Micrografía de luz polarizada de fibras de rayón estabilizadas térmicamente en aire a 260-280°C y carbonizadas a 1.300°C, secciones transversales.
- 10 FIGURA 46.- Micrografía de luz polarizada de fibras de rayón estabilizadas térmicamente en aire a 260-280°C y carbonizadas a 1.300°C, secciones longitudinales.
- 15 FIGURA 47.- Micrografía de luz polarizada de fibras de rayón estabilizadas térmicamente en aire a 260-280°C y calentadas a 3.000°C, secciones transversales.
- 20 FIGURA 48.- Micrografía de luz polarizada de fibras de rayón estabilizadas térmicamente en aire a 260-280°C y calentadas a 3.000°C, secciones longitudinales.

27-4-73

f.b.

413151

10
100-373
MAY 2 1963

FIG.1

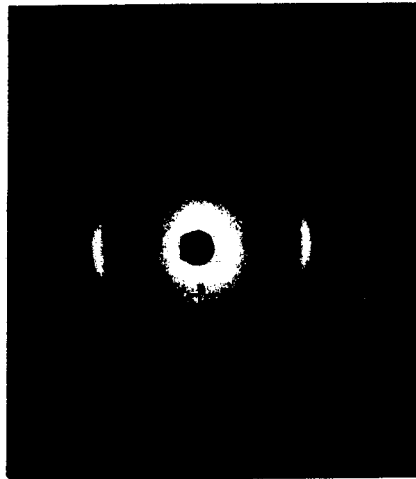
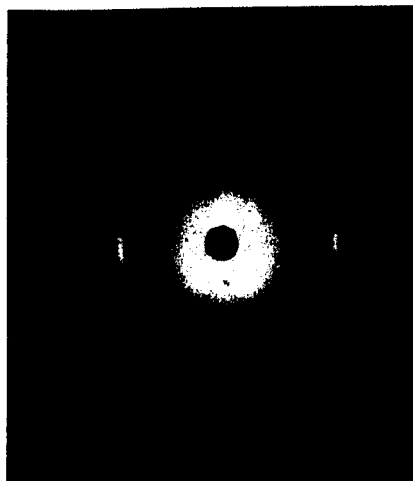


FIG.2



Alberto de Elzaburu
Per Poder



413151

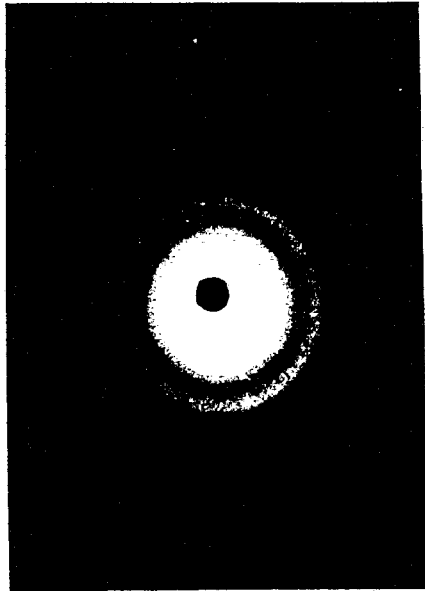
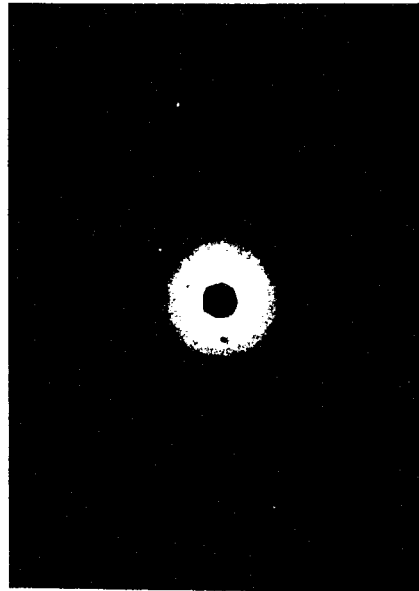


FIG.3

FIG.4



[Handwritten signature]
A. J. ...
E. J. ...

413151

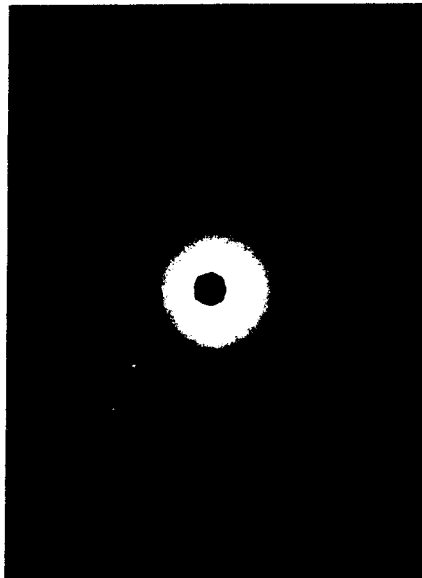
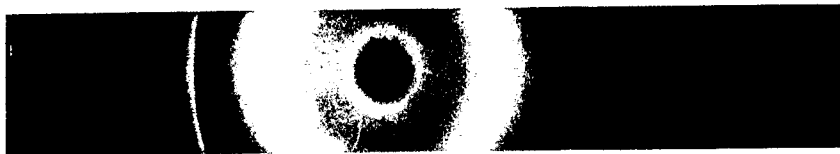


FIG. 5

FIG. 6



Handwritten signature or initials.

413151

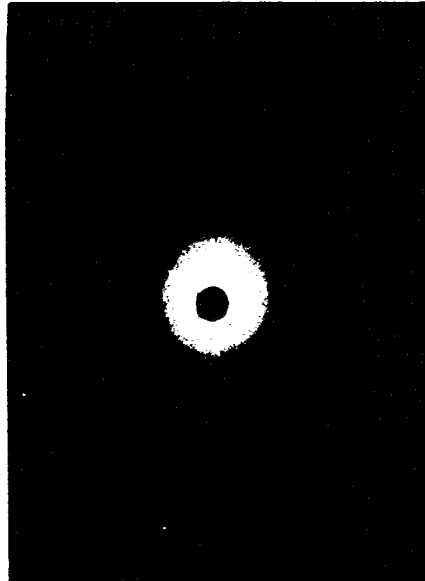


FIG. 7

FIG. 8



Alberto de Elzaburu
Per Fedem

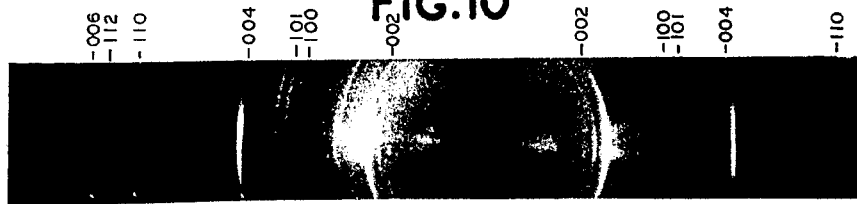
413151

10 MAY 1973
100-3973
FBI
LABORATORY
WASHINGTON, D.C.

FIG.9



FIG.10



Alberto de Elcayaga
Per Feder.

413151

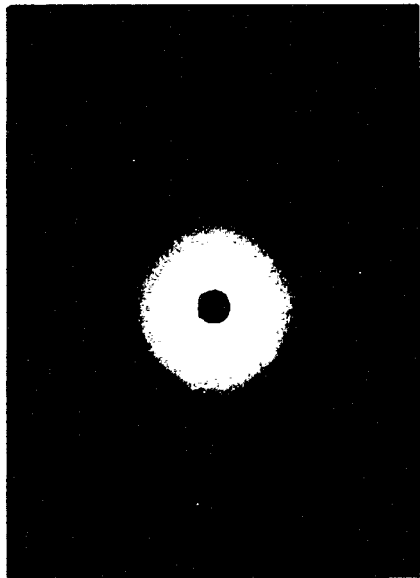
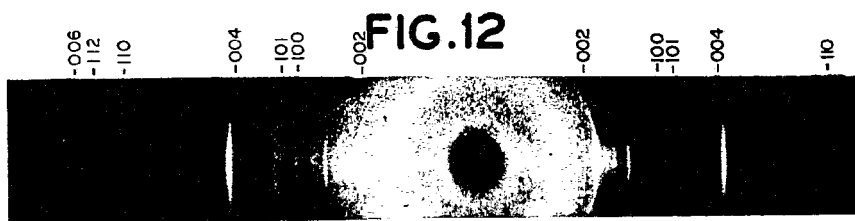


FIG. 11



[Handwritten signature]

413151



FIG.13

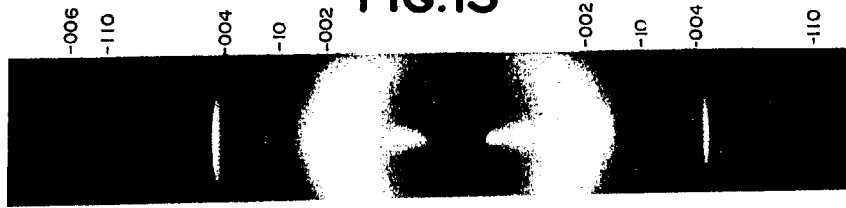
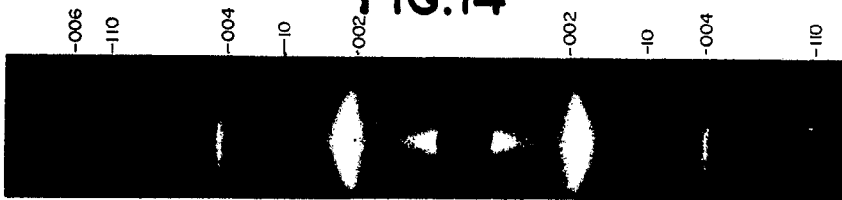


FIG.14



For Index *[Signature]*

413151

10 MAR 1975

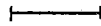


FIG. 15

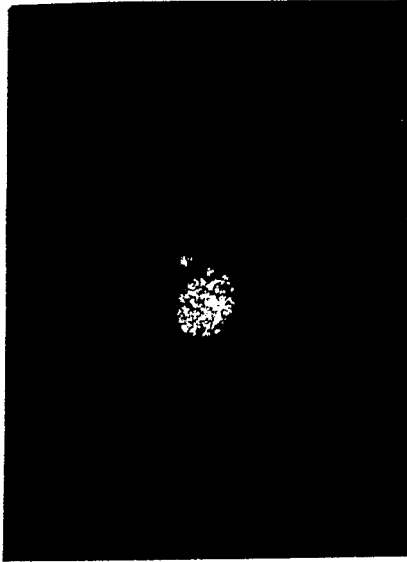


FIG. 16



Alberto de Elizaburu
Per Poder *Arta*

413 151

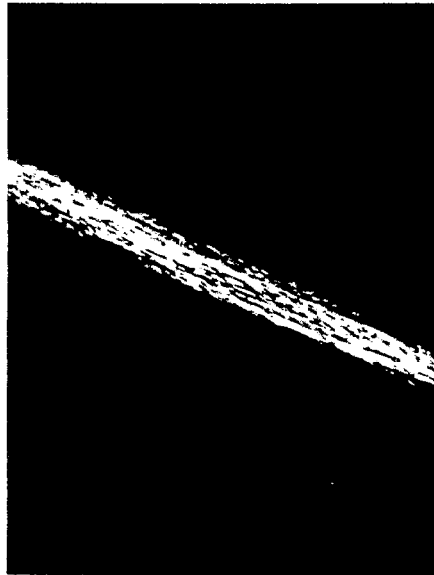


20
└──────────┘

FIG.17

20
└──────────┘

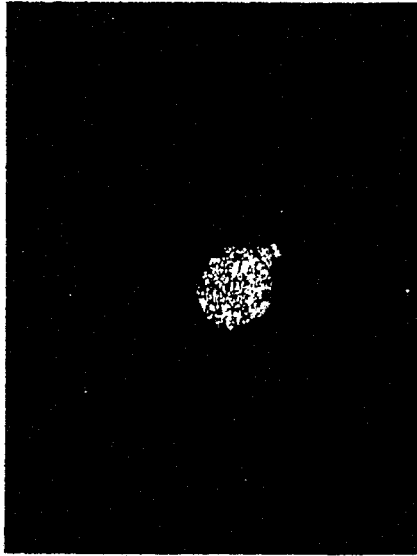
FIG.18



Carra

413151

10



20

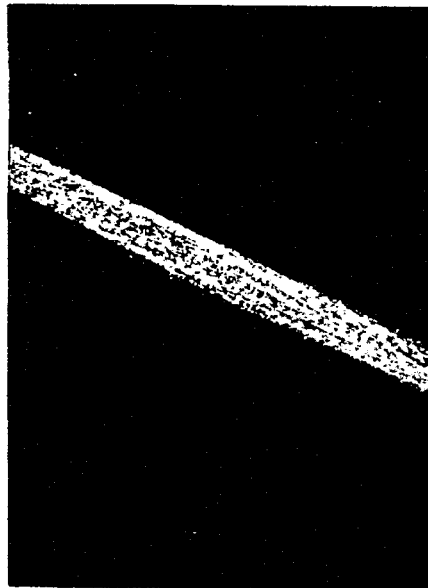


FIG.19

20



FIG.20

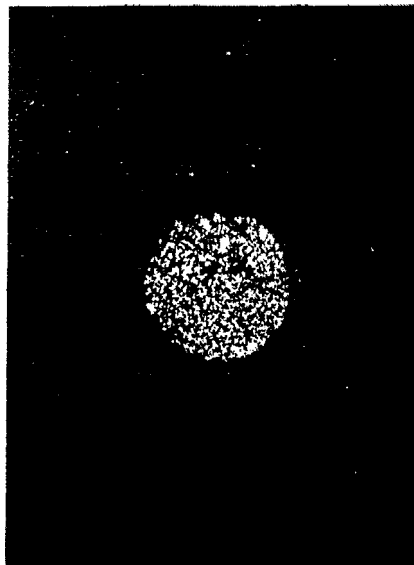


Alberto de Elzaburu
Per Foto.

413151



FIG. 21



Allen D. King
Pat. Inven.
Allen D. King

4131510

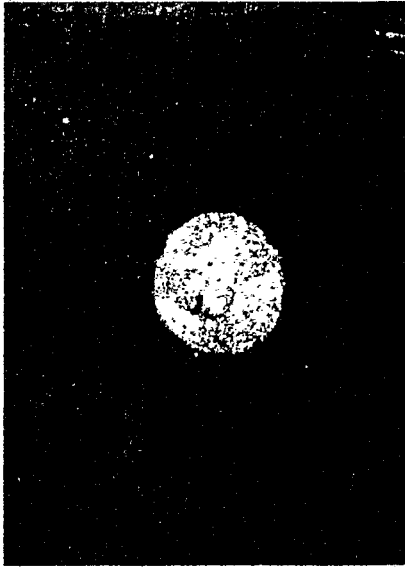
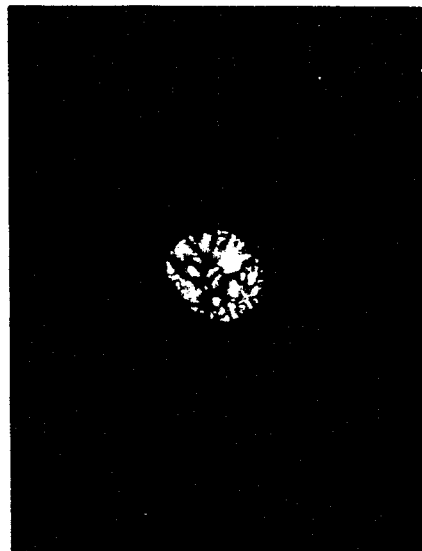


FIG.22



FIG.23



[Handwritten signature]
UNION CARBIDE CORPORATION

413151

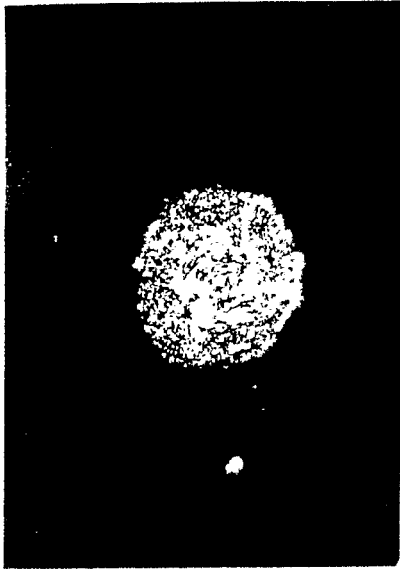
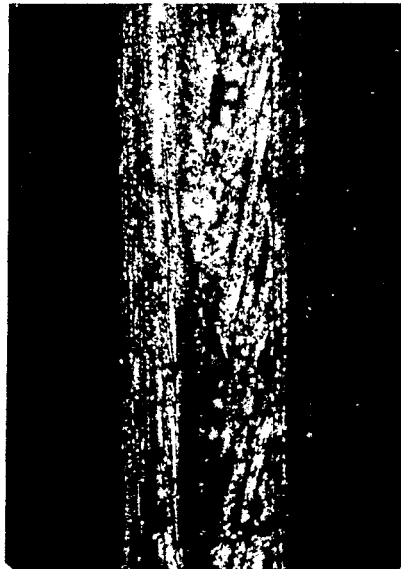


FIG.24



FIG.25



Alberto de Lizauru
Per Peders

413151¹⁰



FIG. 26



FIG. 27



Amra

413151

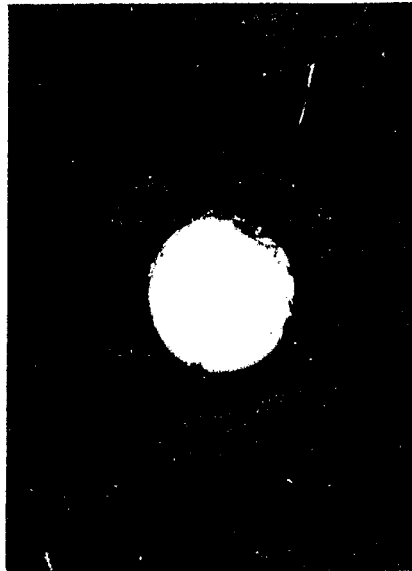


FIG. 28



FIG. 29



Handwritten signature or initials.

415151

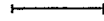


FIG. 30



FIG. 31



Amra

413 1510



FIG. 32



Alberto de Liguoro
Per Pedro

413151 10 MAY 1973

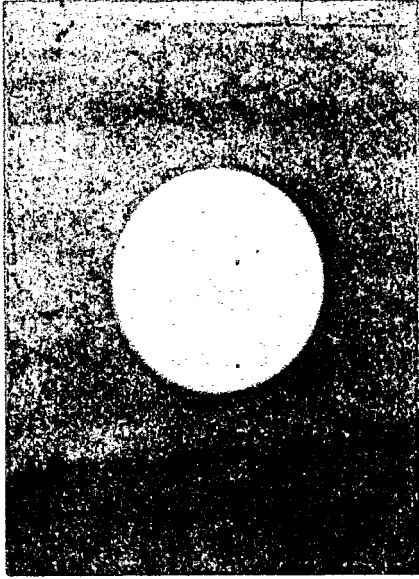
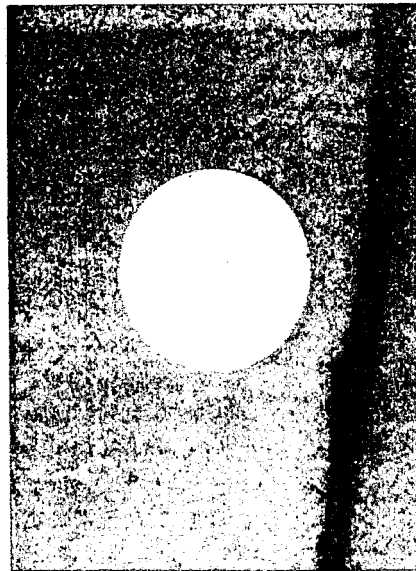


FIG. 33



FIG. 34



Alberto de Siqueira
Per Page

A13151



FIG.35



FIG.36

Alfred...
Wm. E. ...

413151

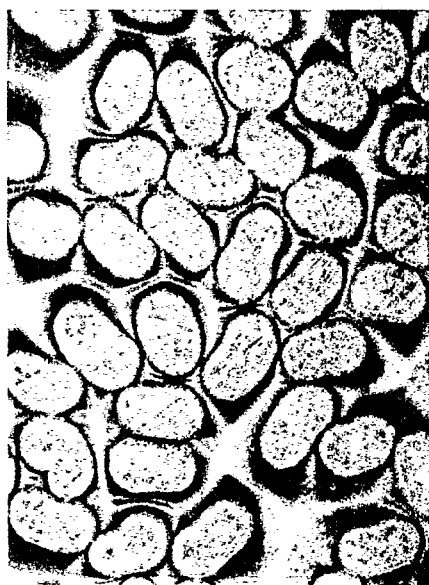


FIG.37



FIG.38

Alberto G. ...
Per Feder. *Alta*

413 151

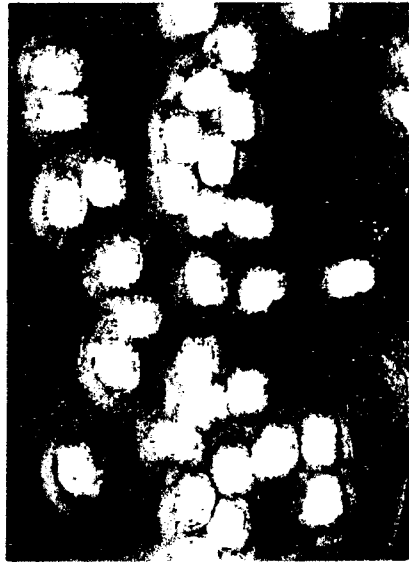


FIG. 39



FIG. 40

Grue

413151¹⁰

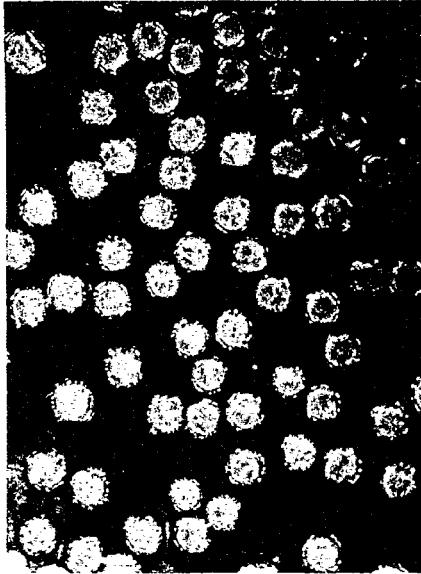


FIG. 41

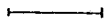


FIG. 42



Amu

413151



FIG. 43



FIG. 44



UNION CARBIDE CORPORATION
APPLIC. NO. 53883
[Handwritten signature]

10



413151

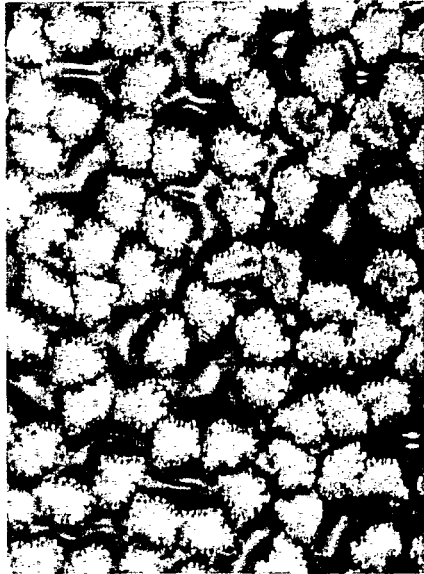


FIG.45



FIG.46



Alberto de Elizaburu
Sr. Poder.

A handwritten signature in dark ink, written over the typed name "Alberto de Elizaburu". The signature is stylized and cursive, with a prominent initial letter.

413151

10

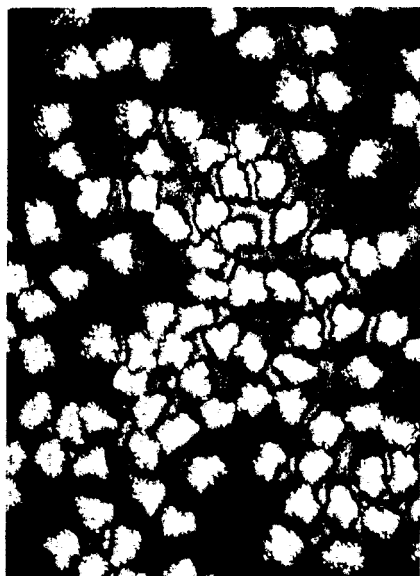


FIG.47



FIG.48



Handwritten signature or initials
UNION CARBIDE CORPORATION
1000 PENNSYLVANIA AVENUE
NEW YORK, N.Y.