



P.- 61.878

443800 N-944-SP

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: C01B

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,
10017, Estados Unidos de América.por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN
CIPAL N° 413.151 solicitada el día 29 de Marzo de 1973
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR FIBRAS DE CARBONO
GRAFITIZABLE"

15.12.75.



Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado de producir fibras de carbono a partir de brea que se ha transformado en parte en un cristal líquido, o estado llamado de "mesofase". Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para producir fibras de carbono a partir de breas de este tipo, en el que las fibras carbonosas hiladas a partir de estas breas se termoestabilizan en períodos de tiempo sustancialmente más cortos de lo que hasta ahora ha sido posible.

Como resultado de la rápida expansión de las industrias aeronáutica, espacial y de misiles en los últimos años, se creó la necesidad de materiales que muestren una combinación única y extraordinaria de propiedades físicas. Así, se requerían materiales caracterizados por una alta resistencia mecánica y rigidez, y al mismo tiempo de peso ligero, para uso en aplicaciones tales como la fabricación de estructuras de aeronaves, vehículos de regreso del espacio, y vehículos espaciales, así como en la preparación de recipientes marinos a presión para inmersión profunda, y estructuras similares. La tecnología existente era incapaz de suministrar estos materiales, y la investigación para satisfacer esta necesidad se centró en la fabricación de piezas compuestas.



Uno de los materiales más prometedores sugeridos para uso en forma compuesta fueron los materiales textiles de carbono de alta resistencia y alto módulo de elasticidad, que se introdujeron en el mercado en el mismo momento en que estaba ocurriendo este rápido desarrollo de las industrias aeronáutica, espacial y de los misiles. Tales materiales textiles se han incorporado, tanto en matrices de plástico como de metal, para producir materiales compuestos que tienen proporciones extraordinariamente altas de resistencia mecánica- y módulo-a-peso, y otras propiedades excepcionales. Sin embargo, el alto coste de producción de los materiales textiles de carbono de alta resistencia y alto módulo empleados en estos materiales compuestos ha sido un inconveniente fundamental para que su uso se extienda ampliamente, a pesar de las notables propiedades mostradas por estos materiales compuestos.

Uno de los métodos propuestos recientemente para proporcionar fibras de carbono de alta resistencia y alto módulo a bajo coste se describe en la solicitud principal N^o 413.151. Tal método comprende hilar primero una fibra carbonosa a partir de una brea carbonosa que se ha



transformado en parte en un cristal líquido, o en el llamado estado "mesofásico", termoestabilizar la fibra así producida calentando la fibra en una atmósfera que contiene oxígeno, durante un tiempo suficiente para 5 hacerla infusible, y finalmente carbonizar la fibra termoestable calentándola en una atmósfera inerte hasta una temperatura suficientemente alta para eliminar el hidrógeno y otras sustancias volátiles. Las fibras de carbono producidas de este modo tienen una estructura 10 altamente orientada caracterizada por la presencia de cristallitos de carbono alineados de modo preferencial en dirección paralela al eje de la fibra, y son materiales grafitizables que, cuando se calientan hasta temperaturas de grafitización, desarrollan el orden 15 tridimensional característico del grafito policristalino y las propiedades grafitoideas asociadas al mismo, tales como una alta densidad y una baja resistividad eléctrica.

Aunque las fibras carbonosas producidas según la solicitud de patente antes citada, nº 338.147, 20 es decir por hilado a partir de una brea carbonosa que se ha transformado en parte en un cristal líquido o en el llamado estado "mesofásico", pueden termoestabilizarse en tiempos considerablemente más cortos que los 25 posibles hasta ahora en otros procedimientos para pro-



ducir fibras de carbono a partir de materiales de brea, el tiempo de termoestabilización requerido es aún de mayor duración que la deseada para operaciones comerciales. Por esta razón, se han buscado los medios de reducir aún más los tiempos de tratamiento térmico necesarios para termoestabilizar las fibras carbonosas producidas según dicho procedimiento.

Según la presente invención, se ha descubierto ahora que el tiempo requerido para termoestabilizar fibras carbonosas que se han hilado a partir de breas carbonosas del tipo descrito en la solicitud de patente, también en tramitación, de nº de Serie 338.147, antes citada, es decir breas carbonosas que se han transformado en parte en un cristal líquido o el llamado estado "mesofásico", puede reducirse sustancialmente tratando las fibras con una disolución acuosa de cloro antes de tratarlas por calentamiento en una atmósfera de oxígeno. Como resultado de tal tratamiento previo, las fibras pueden estabilizarse térmicamente, a cualquier temperatura, en períodos sustancialmente más cortos de lo que ha sido posible hasta ahora.

Cuando se calientan breas carbonosas naturales o sintéticas que tienen una base aromática en una atmósfera inerte a una temperatura de más de aproximadamente 350°C, bien a temperaturas constantes o a tem-



peratura gradualmente creciente, empiezan a aparecer en la brea pequeñas esferas líquidas insolubles, y gradualmente aumentan de tamaño al continuar el calentamiento. Cuando se examinan por medio de técnicas de difracción electrónica y de luz polarizada, se ve que estas esferas constan de capas de moléculas orientadas alineadas en la misma dirección. A medida que estas esferas siguen aumentando de tamaño al continuar el calentamiento, se ponen en contacto unas con otras y coalescen gradualmente entre sí, produciendo masas mayores de capas alineadas. A medida que la coalescencia continúa, se forman dominios de moléculas alineadas mucho mayores que los de las esferas originales. Estos dominios se reúnen formando una mesofase global, en la que la transición de un dominio orientado a otro tiene lugar a veces suave y continuamente a través de láminas que se curvan gradualmente, y a veces a través de láminas que se curvan más bruscamente. Las diferencias de orientación entre los dominios crean una formación compleja de líneas de extinción de luz polarizada en la mesofase global, que corresponden a diversos tipos de discontinuidad lineal en la alineación molecular. El tamaño final de los dominios orientados producidos depende de la viscosidad, y de la velocidad de aumento de viscosidad, de la mesofase de la que se forman,



que a su vez dependen de la brea particular y de la velocidad de calentamiento. En algunas breas se producen dominios que tienen tamaños de más de doscientas micras, y hasta de varios miles de micras. En otras breas, la viscosidad de la mesofase es tal que sólo tiene lugar una coalescencia y una redistribución estructural de las capas limitada, de modo que el tamaño del dominio final no excede de cien micras.

El material insoluble, altamente orientado y ópticamente anisótropo, producido tratando breas de este modo, ha recibido la denominación de "mesofase", y las breas que contienen este material se conocen como "breas mesofásicas". Estas breas, cuando se calientan por encima de sus temperaturas de reblandecimiento, son mezclas de dos líquidos inmiscibles, una la porción mesofásica orientada, ópticamente anisótropa, y la otra la porción isótropa no mesofásica. La expresión "mesofase" se deriva del griego "mesos", o "intermedio", e indica la naturaleza pseudocristalina de este material ópticamente anisótropo altamente orientado.

Las breas carbonosas que tienen un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso son adecuadas para producir fibras carbonosas altamente



orientadas capaces de termoestabilizarse rápidamente y tratarse rápidamente por calor para producir fibras que tienen el orden tridimensional característico del grafito policristalino, según la invención. No obstante, para obtener las fibras deseadas a partir de tal brea, la mesofase contenida en la misma tiene que formar, en condiciones de reposo, una mesofase global homogénea que tiene grandes dominios coalescidos, es decir dominios de moléculas alineadas de más de doscientas micras. Las breas que forman una gran mesofase filamentosa en condiciones de reposo, que tiene dominios orientados pequeños, en lugar de grandes dominios coalescidos, son inadecuadas. Tales breas forman mesofase que tiene una alta viscosidad, que experimenta sólo una coalescencia limitada, insuficiente para producir dominios con tamaños superiores a doscientas micras. En su lugar, los pequeños dominios orientados de la mesofase se aglomeran produciendo bloques de masas fibrosas en los que el tamaño del dominio final no excede de cien micras. Ciertas breas que se polimerizan muy rápidamente son de este tipo. Igualmente, las breas que no forman una mesofase voluminosa homogénea son inadecuadas. El último fenómeno se debe a la presencia de sólidos infusibles (que, o bien están presentes en la brea original o que se forman por calentamiento), que están envuel



tos por la mesofase coalescente, y actúan interrumpiendo la homogeneidad y uniformidad de los dominios coalescidos, y los límites entre ellos.

Otro requerimiento es que la brea sea no tixotrópica en las condiciones empleadas en el hilado de la brea a fibras, es decir han de mostrar un flujo newtoniano o plástico, de modo que el flujo sea uniforme. Cuando tales breas se calientan hasta una temperatura a la que muestran una viscosidad de desde aproximadamente 10 poises a aproximadamente 200 poises, pueden hilarse fibras uniformes fácilmente a partir de las mismas. Por el contrario, las breas que no muestran un comportamiento de flujo newtoniano o plástico a la temperatura de hilado no permiten el hilado de fibras uniformes a partir de ellas, que puedan convertirse por tratamiento posterior en fibras que tengan el orden tridimensional característico del grafito policristalino.

Pueden producirse breas carbonosas con un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso según técnicas conocidas, como se describe en la antedicha solicitud de patente principal N^o 413.151, calentando una brea carbonosa en una atmósfera inerte a una temperatura de más de aproximadamente 350°C, durante un tiempo suficiente para producir la can-



5 tidad deseada de mesofase. Atmósfera inerte significa una atmósfera que no reacciona con la brea en las condiciones de calentamiento empleadas, por ejemplo nitrógeno, argón, xenón, helio y similares. El período de calentamiento requerido para producir el contenido deseado de mesofase varía según la brea particular y la temperatura empleadas, requiriéndose períodos de calentamiento más largos a temperaturas más bajas que a temperaturas más altas. A 350°C, la temperatura mínima requerida generalmente para producir mesofase, usualmente se necesita al menos una semana de calentamiento para producir un contenido de mesofase de aproximadamente 40 por ciento. A temperaturas de desde aproximadamente 400°C a 450°C, la conversión en mesofase tiene lugar más rápidamente, y usualmente puede producirse un contenido de mesofase de 50 por ciento a tales temperaturas, en aproximadamente 1-40 horas. Por esta razón son preferidas tales temperaturas. Las temperaturas superiores a unos 500°C son indeseables, y no ha de emplearse un calentamiento a estas temperaturas durante más de aproximadamente 5 minutos, para evitar la conversión de la brea en coque.

10

15

20

25 El grado en que la brea se ha convertido en mesofase puede determinarse fácilmente por examen por microscopía con luz polarizada y solubilidad. Excepto



algunos materiales insolubles no mesofásicos presentes en la brea original, o que, en algunos casos, se forman por calentamiento, la porción no mesofásica de la brea es fácilmente soluble en disolventes orgánicos tales como la quinoleína y la piridina, mientras que la porción de mesofase es esencialmente insoluble⁽¹⁾. En el caso de breas que no forman materiales insolubles no mesofásicos cuando se calientan, el contenido de insolubles de la brea tratada térmicamente en exceso con relación al contenido de insolubles de la brea antes de ser tratada térmicamente, corresponde esencialmente al contenido de mesofase⁽²⁾. En el caso de breas que no forman materiales insolubles no mesofásicos cuando se calientan, el contenido de insolubles de la brea tratada que está en exceso con relación al contenido de insolubles de la brea antes de ser tratada térmicamente, no se debe solamente a la conversión de la brea en mesofase, sino que representa también los insolubles no mesofásicos que se producen juntamente con la mesofase durante el tratamiento por calor.

- (1) El tanto por ciento de insolubles en quinoleína (I.Q.) de una brea dada se determina por extracción con quinoleína a 75°C. El tanto por ciento de insolubles en piridina (I.P.) se determina por extracción en Soxhlet en piridina hirviendo (115°C)
- (2) El contenido de insolubles de la brea no tratada es generalmente menor de 1 por ciento (excepto algunas breas de alquitrán de hulla) y consta en gran parte de coque y negro de humo que se encuentran en la brea original



Las breas que contienen insolubles no mesofásicos infusibles (bien presentes en la brea original o formados por calentamiento) en cantidades suficientes para impedir el desarrollo de una mesofase global homogénea, son inadecuadas para producir fibras carbonosas altamente orientadas capaces de termoestabilizarse rápidamente y tratarse con calor para producir fibras que tienen el orden tridimensional característico del grafito policristalino, como se ha dicho antes. En general, las breas que contienen más de aproximadamente 2 por ciento en peso de tales materiales infusibles son inadecuadas. La presencia o ausencia de tales regiones mesofásicas globales homogéneas, así como la presencia o ausencia de materiales insolubles no mesofásicos infusibles, puede observarse por examen microscópico de la brea con luz polarizada (véase, por ejemplo Brooks, J. D., y Taylor, G. H., "La formación de algunos carbonos grafitizantes", Chemistry and Physics of Carbon, Vol 4. Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1968, pags. 243-268; y Dubois, J., Agache, C., y White, J. L., "La mesofase carbonosa formada en la pirólisis de materiales orgánicos grafitizables", Metallography, 3. pags. 337-369, 1970). Las cantidades de cada uno de estos materiales puede estimarse también visualmente de este modo.



Las breas carbonosas de base aromática que tienen un contenido de carbono de desde aproximadamente 92 por ciento en peso a aproximadamente 96 por ciento en peso, y un contenido de hidrógeno de desde aproximadamente 4 por ciento en peso a aproximadamente 8 por ciento en peso, son generalmente adecuadas para producir breas mesofásicas que pueden emplearse para producir fibras capaces de termoestabilizarse rápidamente y tratarse por calor para producir fibras que tienen el orden tridimensional característico del grafito policristalino, según la invención. Elementos distintos del carbono y el hidrógeno, tales como el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, son indeseables y no han de estar presentes en más de aproximadamente 4 por ciento en peso. Cuando tales elementos extraños están presentes en cantidades de desde aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 4 por ciento en peso, las breas tienen generalmente un contenido de carbono de desde aproximadamente 92-95 por ciento en peso, siendo el resto hidrógeno.

La brea de petróleo, la brea de alquitrán de hulla, y la brea de acenaftileno son materiales de partida preferidos para producir las breas mesofásicas que se emplean para producir las fibras usadas en la presente invención. La brea de petróleo puede derivarse del

craqueado térmico o catalítico de fracciones de petróleo. La brea de alquitrán de hulla se obtiene de modo similar por destilación destructiva de hulla. Ambos materiales son breas naturales disponibles en el comercio en los que puede producirse mesofase fácilmente, y se prefieren por esta razón. La brea de acenaftileno, en cambio, es una brea sintética que se prefiere por su capacidad para producir fibras excelentes. Puede producirse brea de acenaftileno por pirólisis de polímeros de acenaftileno, como describen Edstrom y otros en la patente de los EE.UU. N° 3.574.653.

Algunas breas, tales como la brea de fluoranteno, se polimerizan muy rápidamente cuando se calientan, y son incapaces de formar regiones grandes coalescidas de mesofase, y, por lo tanto, no son materiales precursores adecuados. Igualmente, las breas que tienen un alto contenido de materiales infusibles no mesofásicos insolubles en disolventes orgánicos tales como la quinoleína y la piridina, o aquellas que forman un alto contenido de insolubles no mesofásicos infusibles cuando se calientan, no han de emplearse como materiales de partida, como se ha explicado antes, porque estas breas son incapaces de desarrollar la mesofase global homogénea necesaria para obtener fibras carbonosas altamente orientadas capaces de termoestabilizarse rápidamente.



pidamente y tratarse por calor para dar fibras que tienen el orden tridimensional característico del grafito policristalino. Por esta razón, no han de emplearse breas con un contenido de material infusible insoluble en quinoleína o insoluble en piridina de más de aproximadamente 2 por ciento en peso (determinado como se ha dicho anteriormente), o bien han de filtrarse para eliminar este material, antes de calentarlas para producir mesofase. Preferiblemente, tales breas se filtran cuando contienen más de aproximadamente 1 por ciento en peso de tal material insoluble, infusible. La mayor parte de las breas de petróleo y las breas sintéticas tienen un bajo contenido de material insoluble, infusible, y pueden usarse directamente sin tal filtración. La mayoría de las breas de alquitrán de hulla, por el contrario, tienen un alto contenido de material insoluble, infusible, y necesitan filtrarse antes de poder emplearlas.

A medida que la brea se calienta a una temperatura de entre 350°C y 500°C para producir mesofase, la brea se pirolizará, naturalmente, en cierto grado, y la composición de la brea se alterará, según la temperatura, el tiempo de calentamiento, y la composición y la estructura del material de partida. En general, sin embargo, después de calentar una brea carbonosa du



rante un tiempo suficiente para producir un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso, la brea resultante contendrá un contenido de carbono de desde aproximadamente 94 a 96 por ciento en peso, y un contenido de hidrógeno de desde aproximadamente 4 a 6 por ciento en peso. Cuando tales breas contienen elementos distintos del carbono y el hidrógeno en cantidades de desde aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 4 por ciento en peso, la brea mesofásica tendrá generalmente un contenido de carbono de desde aproximadamente 92 a 95 por ciento en peso, siendo el resto hidrógeno.

Una vez preparada la brea mesofásica deseada, se hila en fibras por técnicas convencionales, por ejemplo por hilado en estado fundido, hilado centrífugo, hilado por soplado, o cualquier otra manera conocida. Como se ha dicho antes, para obtener fibras carbonosas altamente orientadas, capaces de termoestabilizarse rápidamente y tratarse térmicamente para producir fibras que tienen el orden tridimensional característico del grafito policristalino, la brea tiene que formar, en condiciones de reposo, una mesofase global homogénea que tenga grandes dominios coalescidos, y ser no tixotrópica en las condiciones empleadas en el hilado. Además



más, para obtener fibras uniformes a partir de tal brea, ésta ha de agitarse inmediatamente antes del hilado para entremezclar eficazmente las porciones inmiscibles de mesofase y no mesofase de la brea.

5 La temperatura a la que se hila la brea depende, naturalmente, de la temperatura a la que la brea tiene una viscosidad adecuada, y a la que puede deformarse y orientarse fácilmente la porción de mesofase de la brea que funde a más alta temperatura. Como la temperatura de
10 reblandecimiento de la brea, y su viscosidad a una temperatura dada, aumentan al aumentar el contenido de mesofase de la brea, no ha de permitirse que el contenido de mesofase se eleve hasta tal punto que aumente el punto
15 de reblandecimiento de la brea hasta niveles excesivos. Por esta razón, generalmente no se emplean breas con un contenido de mesofase de más de aproximadamente 90 por ciento. Sin embargo, las breas con un contenido de mesofase de desde aproximadamente 40 por ciento en peso a
20 aproximadamente 90 por ciento en peso tienen generalmente una viscosidad de desde aproximadamente 10 poises a aproximadamente 200 poises, a temperaturas de desde aproximadamente 310°C hasta más de unos 450°C, y pueden hilarse fácilmente a estas temperaturas. Preferiblemente, la brea empleada tiene un contenido de mesofase de desde
25 de aproximadamente 45 por ciento en peso a aproximada-



mente 75 por ciento en peso, y, lo más preferiblemen-
te, desde aproximadamente 55 por ciento en peso a apro-
ximadamente 75 por ciento en peso, y exhibe una visco-
sidad de desde aproximadamente 30 poises a aproximada-
mente 150 poises a temperaturas de desde aproximadamen-
5 te 340°C a aproximadamente 440°C. A tales viscosidades
y temperaturas pueden hilarse fácilmente fibras unifor-
mes que tienen diámetros de desde aproximadamente 5 mi-
crometros a aproximadamente 25 micrometros. Como se
ha dicho anteriormente, sin embargo, para obtener las
10 fibras deseadas, es importante que la brea sea no ti-
xotrópica y tenga un comportamiento de flujo Newtonia-
no o plástico durante el hilado de las fibras.

Las fibras carbonosas producidas de este modo
son materiales grafitizables altamente orientados que
15 tienen un alto grado de orientación preferida de sus
moléculas en dirección paralela al eje de la fibra.
"Grafitizable" quiere decir que estas fibras pueden
convertirse térmicamente (usualmente por calentamiento
a una temperatura de más de unos 2500°C, por ejemplo
20 de aproximadamente 2500°C a unos 3000°C) en una estruc-
tura que tiene el orden tridimensional característico
del grafito policristalino.

Por la naturaleza termoplástica de las fibras
carbonosas producidas de este modo, es necesario que
25 sean termoestabilizadas antes de que puedan carbonizar

se. Como se describe en la solicitud de patente antes citada, también en tramitación, de N^o de Serie 338.147, la termoestabilización puede efectuarse fácilmente calentando las fibras en una atmósfera que contiene oxígeno durante un tiempo suficiente para hacerlas infusibles.

Según la presente invención, el tiempo requerido para termoestabilizar las fibras carbonosas preparadas según la solicitud de patente principal N^o 413.151, y en la presente invención, puede reducirse sustancialmente tratando las fibras con una disolución acuosa de cloro antes de tratarlas por calentamiento en una atmósfera que contiene oxígeno. Como resultado de tal tratamiento previo, las fibras pueden estabilizarse térmicamente, a cualquier temperatura dada, en períodos de tiempo sustancialmente más cortos que los hasta ahora posibles.

Las disoluciones acuosas de cloro empleadas en la presente invención pueden prepararse haciendo burbujear simplemente cloro gaseoso en agua. El cloro ha de añadirse en proporción suficiente para dar una concentración de cloro de al menos 0,2 por ciento en peso, y preferiblemente de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 1 por ciento en peso (el límite superior de solubilidad del cloro en agua). La tempera-



tura de la disolución se mantiene preferiblemente entre unos 10°C y 60°C. Generalmente no se emplean temperaturas de más de aproximadamente 60°C por la solubilidad reducida del cloro en agua a estas temperaturas, mientras que a temperaturas inferiores a aproximadamente 10°C, el cloro precipita de la disolución en forma de hidrato de cloro ($\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Una vez preparada la disolución de cloro en agua, se mantiene a una temperatura de entre aproximadamente 10°C y 60°C, y preferiblemente entre unos 20°C y 40°C, y las fibras se sumergen en ella y se dejan empapar durante un tiempo suficiente para permitirles que se termoestabilicen parcialmente, es decir, que se forma una fina piel sobre sus superficies. Cuando se están tratando filamentos continuos, los filamentos pueden hacerse pasar a través de la disolución acuosa de cloro por medio de una bobina de alimentación y una bobina de enrollamiento. Alternativamente, las fibras pueden enrollarse alrededor de un carrete u objeto similar antes de sumergirse en la disolución. El tiempo que las fibras se dejan empapándose depende de la temperatura y concentración de cloro del baño, así como de otros factores tales como el diámetro de las fibras, la brea particular de la que se preparan las fibras, y del contenido de mesofase de esta brea. En general, las fibras



de diámetros de desde aproximadamente 5 micras a aproximadamente 25 micras no necesitan empaparse durante más de unos cuatro minutos. En cualquier caso, y para producir fibras de carbono con la resistencia mecánica adecuada, el tiempo de empapamiento no ha de ser superior a diez minutos, y preferiblemente no más de cinco minutos. Los tiempos de empapamiento más largos dan como resultado fibras de carbono débiles y frágiles. Por otro lado, es necesario un tiempo de empapamiento mínimo de medio minuto para producir fibras con una resistencia a la tracción de más de 1,38 GPa. Preferiblemente, las fibras se empapan en el baño durante de uno a tres minutos.

Para asegurarse de que todas las fibras carbonosas se mojan completamente en la disolución acuosa de cloro durante sustancialmente todo el tiempo de tratamiento, la disolución puede circularse en el baño, por ejemplo por medio de agitación ultrasónica. Si se desea, puede añadirse a la disolución un tensioactivo adecuado, por ejemplo un hidrocarburo fluorado anfótero o aniónico, tal como el Fluorad FC-408 ó Fluorad FC-423 (fabricado por la Minnesota Mining and Manufacturing Company), para facilitar el mojado de las fibras. El agente humectante se emplea adecuadamente en una cantidad de desde aproximadamente 0,001 partes en peso a 0,1 partes en pe



so, por 100 partes en peso de la disolución.

Una vez que las fibras se han termoestabilizado parcialmente en el baño acuoso de cloro, se sacan del baño y se secan. Aunque las fibras tratadas de este modo pueden carbonizarse sin ninguna termoestabilización posterior, las fibras carbonizadas resultantes se caracterizan por una resistencia a la tracción inferior a 1,38 GPa, y usualmente inferior a 0,69 GPa. Para producir fibras con resistencias a la tracción de más de 1,38 GPa, es necesario por lo tanto termoestabilizar más las fibras por calentamiento en oxígeno antes de carbonizarlas. Igualmente, para obtener estas resistencias a la tracción, las fibras no han de tratarse previamente en disoluciones de halógenos distintas del agua de cloro. Así, por ejemplo, el tratamiento previo en agua de bromo da como resultado la producción de fibras que tienen resistencias a la tracción inferiores a 1,38 GPa, y usualmente inferiores a 0,69 GPa.

Naturalmente, la temperatura a la que se calientan las fibras para completar la termoestabilización no ha de exceder de la temperatura a la que las fibras se reblandecen o distorsionan. Por lo tanto, la máxima temperatura que puede emplearse dependerá de la brea particular a partir de la cual se hilaron las fibras, del contenido de mesofase de esta brea, y del gra



do en que se han termoestabilizado las fibras en el ba
ño de agua de cloro. Cuanto más alto es el contenido
de mesofase de las fibras, y mayor el grado en que han
sido termoestabilizadas, más alta será su temperatura
5 de reblandecimiento, y más alta la temperatura que pue
de emplearse para completar la termoestabilización. A
temperaturas más altas, naturalmente, las fibras de un
diámetro dado pueden termoestabilizarse en menor tiempo
del posible a temperaturas más bajas. Las fibras con un
10 contenido menor de mesofase, o que se han termoestabili
zado en menor grado en el baño de agua de cloro, requie
ren, por el contrario, un tratamiento térmico relativa
mente más largo a temperaturas algo inferiores para ha
cerlas infusibles.

15 Generalmente es necesaria una temperatura mí
nima de al menos 225°C para completar la termoestabili
zación de las fibras. Las temperaturas superiores a 400°C
pueden causar fusión y/o pérdida excesiva de fibras por
combustión, así como alguna reducción de la resistencia
20 a la tracción del producto carbonizado, y deben evitar
se. Preferiblemente, se emplean temperaturas de al me
nos 300°C , ya que la termoestabilización transcurre a
mucha mayor velocidad a tales temperaturas. Las fibras
con diámetros de desde aproximadamente 5 a aproximada
25 mente 25 micras pueden termoestabilizarse en general a



temperaturas de 300°C o más en un tiempo de aproximada-
mente un minuto a aproximadamente cuatro minutos. Como
no es deseable el oxidar las fibras más de lo necesario,
las fibras no se calientan generalmente durante más de
5 unos cinco minutos.

Para asegurar que todas las fibras carbonosas
se someten efectivamente a la atmósfera de oxígeno, el
caudal de oxígeno sobre las fibras ha de ser adecuado
para permitir una completa difusión del gas en las fi-
10 bras y efectuar la eliminación de todos los productos
de reacción de la superficie de las fibras. Si el cau-
dal de gas es demasiado bajo, pueden obtenerse fibras
deficientemente termoestabilizadas y/o causarse la ig-
nición de las sustancias volátiles de las fibras, y de
15 las fibras mismas. En general son adecuados caudales
de gas de desde aproximadamente 0,14 metros cúbicos nor-
males/hora a aproximadamente 0,85 metros cúbicos norma-
les/hora, y preferiblemente de aproximadamente 0,54 me-
tros cúbicos normales/hora a aproximadamente 0,65 metros
20 cúbicos normales/hora, para un volumen de horno de 570 cc.

Una vez que las fibras se han termoestabiliza-
do, se carbonizan por calentamiento en una atmósfera iner-
te, tal como la descrita antes, hasta una temperatura su-
ficientemente elevada para eliminar el hidrógeno y otras
25 sustancias volátiles. Generalmente pueden producirse fi-



bras que tienen un contenido de carbono mayor de aproximadamente 98 por ciento por calentamiento a una temperatura de más de aproximadamente 1000°C, y, a temperaturas de más de unos 1500°C, las fibras se carbonizan completamente.

Usualmente, la carbonización se efectúa a una temperatura de desde aproximadamente 1000°C a aproximadamente 2500°C, y preferiblemente de aproximadamente 1400°C a unos 1800°C. En general se emplean tiempos de permanencia de desde aproximadamente 0,5 minutos a aproximadamente 60 minutos. Aunque pueden emplearse tiempos de calentamiento más largos con buenos resultados, tales tiempos de permanencia son antieconómicos, y, desde un punto de vista práctico, no hay ventaja alguna en el empleo de tales largos períodos. Para asegurarse de que la velocidad de pérdida de peso de las fibras no llega a ser tan grande que rompa la estructura de la fibra, se prefiere calentar gradualmente las fibras hasta su temperatura de carbonización final.

En un método preferido de tratamiento térmico, se hacen pasar filamentos continuos de las fibras a través de una serie de zonas de calentamiento que se mantienen a temperaturas cada vez más altas. Si se desea, la primera de estas zonas puede contener una atmósfera oxidante, a través de la cual se hacen pasar las fibras,



después de haber atravesado primero un baño de agua de cloro. Para obtener la serie de zonas de calentamiento pueden emplearse diversas disposiciones de aparatos. Así pues, puede usarse un horno que las fibras atravie
5 san varias veces, aumentándose cada vez la temperatura. Alternativamente, puede hacerse pasar las fibras una só
la vez a través de varios hornos, manteniéndose cada hor
no sucesivo a una temperatura más alta que el horno pre
cedente. Puede usarse también un sólo horno con varias
10 zonas de calentamiento mantenidas a temperaturas sucesi
vamente más altas en la dirección de movimiento de las
fibras.

Las fibras de carbono producidas de este modo tienen una estructura altamente orientada, caracteriza
15 da por la presencia de cristalitos de carbono orienta
dos preferentemente en dirección paralela al eje de la
fibra, y son materiales grafitizables que, cuando se
calientan a temperaturas de grafitización, forman el
orden tridimensional característico del grafito policrig
20 talino y adquieren las propiedades grafitoideas asocia
das al mismo, tales como una alta densidad y una baja re
sistividad eléctrica. Se ha encontrado que las fibras
calentadas a aproximadamente 1600°C se caracterizan por
resistencias a la tracción superiores a unos 1,38 GPa,
25 y por un módulo de elasticidad de Young de al menos aproxi



madamente 207 GPa.

Las fibras calentadas a una temperatura de aproximadamente 1600°C son muy densas, poseyendo una densidad de más de 2,0 gramos/cc, y usualmente de aproximadamente 2,0 gramos/cc a aproximadamente 2,2 gramos/cc. La resistividad eléctrica de estas fibras es, generalmente, de desde aproximadamente 800×10^{-6} ohm. centímetros a aproximadamente 1200×10^{-6} ohm. centímetros.

Si se desea, las fibras carbonizadas pueden calentarse adicionalmente en una atmósfera inerte, como se ha descrito antes, hasta una temperatura aun más alta en un intervalo de desde unos 2500°C a unos 3300°C, y preferiblemente de unos 2800°C a unos 3000°C, para producir fibras que tienen, no sólo un alto grado de orientación preferida de sus cristalitas de carbono en dirección paralela al eje de la fibra, sino también una estructura característica del grafito policristalino. Es satisfactorio un tiempo de permanencia de aproximadamente 1 minuto, aunque pueden emplearse tanto tiempos más cortos como más largos, por ejemplo de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 5 minutos, o más. Los tiempos de permanencia superiores a 5 minutos son antieconómicos e innecesarios, pero pueden emplearse si se quiere.

23 D



Las fibras producidas por calentamiento a una temperatura superior a unos 2500°C, preferiblemente por encima de unos 2800°C, se caracterizan por tener el orden tridimensional del grafito policristalino. Este orden tridimensional queda establecido claramente por el diagrama de difracción de rayos X de las fibras, y específicamente por la presencia de la línea (112) del retículo y la resolución de la banda (10) en dos líneas netas, (100) y (101). Los arcos cortos que constituyen las bandas (00 ℓ) del diagrama muestran que las cristalitas de carbono de las fibras están alineadas preferencialmente en dirección paralela al eje de la fibra. La exploración con microdensitómetro de la banda (002) de la película de rayos X expuesta indica que esta orientación preferida no es de más de aproximadamente 10°, y usualmente de aproximadamente 5° a aproximadamente 10° (expresada como la anchura completa a medio máximo de la distribución de intensidad azimutal). La distancia entre capas (d) de las cristalitas, calculada a partir de la distancia entre los correspondientes arcos de difracción (00 ℓ), no es de más de 3,37 angstroms, y usualmente de 3,36 angstroms a 3,37 angstroms.

Además de tener una estructura característica del grafito policristalino, las fibras se caracterizan por propiedades grafitoideas o de tipo grafitico



que acompañan a esta estructura, tales como una alta densidad y una baja resistividad eléctrica. Típicamente, estas fibras tienen una densidad de más de 2,1 gramos/cc y de hasta 2,2 gramos/cc, y superior. Se ha encontrado que la resistividad eléctrica de las fibras es de menos de 250×10^{-6} ohm. centímetros, y usualmente de aproximadamente 150×10^{-6} ohm. centímetros a aproximadamente 200×10^{-6} ohm centímetros.

Las fibras se caracterizan también por tener un alto módulo de elasticidad y alta resistencia a la tracción. Así, se ha encontrado que estas fibras se caracterizan por resistencias a la tracción de más de unos 1,38 GPa y por un módulo de elasticidad de Young de más de aproximadamente 345 GPa. Usualmente, tales fibras tienen una resistencia a la tracción de más de unos 1,72 GPa, por ejemplo de aproximadamente 1,72 GPa a unos 2,41 GPa, y un módulo de Young de más de aproximadamente 517 GPa, por ejemplo de aproximadamente 517 GPa a unos 828 GPa.

La presente invención proporciona, pues, un método mejorado de preparar fibras de alta resistencia mecánica y alto módulo, con altos rendimientos, a partir de materiales precursores no costosos, fácilmente obtenibles, de alto contenido de carbono. Las fibras pueden usarse en las mismas aplicaciones en las



5 que se han empleado anteriormente fibras de alta resistencia y alto módulo, por ejemplo en la preparación de materiales compuestos. Las fibras son especialmente útiles en aplicaciones en las que es importante una alta conductividad eléctrica y conductividad térmica a lo largo del eje de las fibras, por ejemplo pueden usarse para producir elementos calentadores de tela grafitica. Por su resistividad eléctrica extremadamente baja, las fibras pueden emplearse como material de carga en la producción de electrodos de grafito.

10 Los ejemplos siguientes se exponen con fines de ilustración, de modo que los expertos en la técnica puedan comprender mejor la invención. Ha de entenderse que son sólo ejemplos, y no han de considerarse como limitativos de la invención en modo alguno. Las resistencias a la tracción citadas en los ejemplos y en toda la Memoria descriptiva son, a no ser que se indique otra cosa, resistencias a la tracción a galga mínima medidas en muestras de 3 mm. Los módulos de Young se midieron con secciones de 2,0 cm si no se especifica otra cosa.

EJEMPLO 1

25 Se empleó una brea de petróleo comercial pa-



ra producir una brea que tenía un contenido de mesofase de aproximadamente 56 por ciento en peso. La brea precursora tenía una densidad de 1,23 gramos/centímetro cúbico, una temperatura de reblandecimiento de 122°C, y contenía 0,5 por ciento en peso de sustancias insolubles en quinoleína (Los I.G. se determinaron por extracción con quinoleína a 75°C). El análisis químico mostró un contenido de carbono de 94,1%, un contenido de hidrógeno de 5,56%, un contenido de azufre de 1,82%, y 0,19% de cenizas.

La brea mesofásica se produjo calentando la brea de petróleo precursora a una temperatura de unos 380°C., durante aproximadamente 45 horas, en circulación de nitrógeno. La brea se agitó continuamente durante este tiempo, y se hizo burbujear continuamente nitrógeno gaseoso a través de la brea. Después de calentarla, la brea tenía un punto de reblandecimiento de 318°C y contenía 56,7 por ciento en peso de insolubles en piridina, lo que indicaba que la brea tenía un contenido de mesofase próximo al 56 por ciento.

Una parte de la brea producida de este modo se transformó después en fibras por hilado en fusión a una velocidad de 229 metros por minuto, a través de una hilera de 128 orificios (orificios de 0,10 mm. de diámetro) a una temperatura de 392°C. Los filamentos



atravesaban una atmósfera de nitrógeno a medida que salían de la hilera, y después se recogieron en una bobina.

5 Una parte de los filamentos hilados se cortaron en trozos de 178-250 mm. de longitud y se sumergieron en un recipiente de vidrio que contenía una disolución saturada de agua de cloro con 0,02 por ciento en peso de un agente humectante (Fluorad FC-408, fabricado por la Minnesota Mining and Manufacturing Company).
10 La disolución de agua de cloro se preparó haciendo burbujear lentamente cloro en agua a 23°C. Después de empaparlas en el baño a 23°C durante un minuto, las fibras se sacaron, se sumergieron en agua destilada otro minuto, y se secaron a temperatura ambiente.

15 Una parte de las fibras tratadas de este modo se calentaron después dos minutos en un horno mantenido a una temperatura de 300°C, mientras se hacía pasar oxígeno continuamente a través del horno. Las fibras resultantes estaban suficientemente termoestabilizadas para calentarlas a temperaturas elevadas sin des-
20 cuelgue.

Las fibras infusibles se carbonizaron bajo nitrógeno calentándolas primero hasta una temperatura de 900°C a una velocidad de 15°C/minuto, y después a
25 1650°C durante cinco minutos. Las fibras resultantes



tenían una resistencia media a la tracción de 1,7 GPa, y un módulo de elasticidad de Young medio de 207 GPa (La resistencia a la tracción y el módulo de Young son un promedio de 5 y 6 muestras, respectivamente). El diámetro medio del filamento era de 13 micras.

Cuando los filamentos hilados se sumergieron en el baño de agua de cloro durante tres minutos y se calentaron en oxígeno durante cuatro minutos a 300°C, como se ha descrito antes, y después se carbonizaron del mismo modo, las fibras resultantes tuvieron una resistencia media a la tracción de 2,23 GPa y un módulo de elasticidad de Young medio de 283 GPa (La resistencia a la tracción y el módulo de Young eran un promedio de 7 y 5 muestras, respectivamente).

Cuando los filamentos hilados se calentaron a 300°C durante dos minutos en oxígeno, como se ha descrito antes, sin haberse tratado primero en agua de cloro, se reblandecieron y fundieron, lo que indicaba que la termoestabilización no era completa.

20

EJEMPLO 2

Se empleó una brea de petróleo comercial para producir una brea que tenía un contenido de mesofase de aproximadamente 54 por ciento en peso. La brea precursor

25



ra tenía una densidad de 1,23 gramos/centímetro cúbico, una temperatura de reblandecimiento de 122°C, y contenía 0,5 por ciento en peso de insolubles en quinoleína (Los I.Q. se determinaron por extracción con quinoleína a 75°C). El análisis químico mostró un contenido de carbono de 94,1%, un contenido de hidrógeno de 5,56%, un contenido de azufre de 1,82% y un 0,19% de cenizas.

La brea mesofásica se produjo calentando la brea de petróleo precursora, bajo circulación de nitrógeno, a una temperatura de aproximadamente 380°C, a una velocidad de 5°C/minuto, manteniendo la brea a esta temperatura durante 36 horas, y calentando después adicionalmente la brea a unos 430°C a una velocidad de 5°C/minuto, temperatura que se mantuvo durante 2 horas. La brea se agitó continuamente durante este tiempo y se hizo burbujear continuamente nitrógeno gaseoso a través de la brea. Después de calentarla, la brea tenía un punto de reblandecimiento de 338°C y contenía 54,0 por ciento en peso de insolubles en piridina, lo que indicaba que la brea tenía un contenido de mesofase de cerca de 54 por ciento.

Una parte de la brea producida de este modo se transformó en fibras por hilado en fusión a una velocidad de 128 metros por minuto a través de una hile-



ra de un orificio (de 0,10 mm. de diámetro) a una temperatura de 38^oC. Los filamentos se recogieron por medio de una bobina a medida que salían del orificio de la hilera.

5 Una parte de los filamentos hilados se cortaron en trozos de 178-250 mm. de longitud y se sumergieron en un recipiente de vidrio con una disolución saturada de agua de cloro que contenía 0,02 por ciento en peso de un agente humectante (Fluorad FC-423, fabricado por la Minnesota Mining and Manufacturing Company).
10 La disolución de agua de cloro se preparó haciendo burbujear lentamente cloro en agua a 23^oC. Después de empaparlas en el baño a 23^oC durante 0,5 minutos, las fibras se sacaron, se sumergieron en agua destilada durante un minuto, y se secaron a temperatura ambiente.
15

 Una parte de las fibras tratadas de este modo se calentaron después durante dos minutos en un horno mantenido a una temperatura de 350^oC, al mismo tiempo que se hacía pasar oxígeno continuamente a través del
20 horno. Las fibras resultantes estaban suficientemente estabilizadas para calentarlas a temperaturas elevadas sin descuelgue.

 Las fibras infusibles se carbonizaron bajo nitrógeno calentándolas primero a una temperatura de
25 925^oC a una velocidad de 15^oC/minuto, y después a 1750^oC



durante cinco minutos. Las fibras resultantes tenían una resistencia media a la tracción de 2,92 GPa y un módulo de elasticidad de Young medio de 207 GPa (La resistencia a la tracción y el módulo de Young son una media de 15 y 5 muestras, respectivamente). El diámetro medio de los filamentos era de 6,8 micras.

EJEMPLO 3

Se empleó una brea de petróleo comercial que tenía un contenido de mesofase de aproximadamente 62 por ciento en peso; La brea precursora tenía una densidad de 1,23 gramos/centímetro cúbico, una temperatura de reblandecimiento de 122°C, y contenía 0,5 por ciento en peso de insolubles en quinoleína (los I.Q. se determinaron por extracción con quinoleína a 75°C). El análisis químico dió un contenido de carbono de 94,1%, un contenido de hidrógeno de 5,56%, un contenido de azufre de 1,82%, y un 0,19% de cenizas.

La brea mesofásica se produjo calentando la brea de petróleo precursora a una temperatura de aproximadamente 410°C durante aproximadamente 11,8 horas, bajo circulación de nitrógeno. La brea se agitó continuamente durante este tiempo y se hizo burbujear continuamente vapor de agua a través de la brea. Después de



calentarla, la brea tenía un punto de reblandecimiento de 353°C y contenía 62,5 por ciento en peso de materiales insolubles en piridina, lo que indicaba que la brea tenía un contenido de mesofase de cerca de 62 por ciento.

5 Una parte de la brea producida de este modo se transformó después en fibras por hilado en estado fundido a una velocidad de 229 metros por minuto, a través de una hilera de 128 orificios (de 0,10 mm. de diámetro) a una temperatura de 403°C. Los filamentos atravesaban una
10 atmósfera de nitrógeno a medida que salían de la hilera, y después se recogían por medio de una bobina.

 Una parte de los filamentos hilados se hicieron pasar continuamente a través de un baño que contenía una disolución saturada de agua de cloro a temperatura
15 ambiente, a una velocidad de 0,30 metros/minuto. El tiempo de permanencia de los filamentos en el baño era de 80 segundos. La disolución de agua de cloro se preparó haciendo burbujear lentamente cloro en agua a 23°C.

 Después de atravesar la disolución de agua de cloro, las fibras se secaron por calentamiento a 100°C,
20 y las fibras secas se calentaron durante dos minutos en un horno mantenido a una temperatura de 300°C, mientras se hacía pasar continuamente oxígeno a través del horno. Las fibras resultantes se carbonizaron después bajo nitrógeno haciéndolas pasar continuamente a través de una
25 primera zona de calentamiento mantenida a 1000°C y des-



pués a través de una segunda zona mantenida a 1650°C, a una velocidad de 0,30 metros/minuto, para permitir un tiempo máximo de permanencia de 1 minuto en cada zona. Las fibras resultantes tenían una resistencia media a la tracción de 1,57 GPa y un módulo de elasticidad de Young medio de 290 GPa. (La resistencia a la tracción se determinó sobre hebras impregnadas con resina epoxídica de 2,5 cm de longitud y es el promedio de 10 muestras. El módulo de Young se determinó sobre hebras de 12,5 cm y es el promedio de 2 muestras). El diámetro medio de los filamentos era de 10 micras.

Cuando los filamentos hilados se trataron del mismo modo a través de un baño que contenía una disolución de 0,5 por ciento en peso de bromo en agua a una velocidad de 0,30 metros/minuto para permitir un tiempo de permanencia de 30 segundos en el baño, y después se secaron, se calentaron en oxígeno y se carbonizaron, como se ha descrito antes, las fibras resultantes tenían una resistencia media a la tracción de 0,34 GPa y un módulo de elasticidad de Young medio de 175 GPa. (La resistencia a la tracción se determinó sobre hebras impregnadas con resina epoxídica de 2,5 cm. de longitud, y es el promedio de 10 muestras. El módulo de Young se determinó con hebras de 12,5 cm. y es el promedio de 2 muestras), Tiempos de permanencia de más de 30 segundos dieron como resultado una fragilidad y rotura de las fibras.



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 24 de Diciembre de 1.974, bajo el N° 536.185, se acoge a los beneficios del Artículo 5º del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N° 413.151 solicitada el día 29 de Marzo de 1.973, por "Un procedimiento para preparar fibras de carbono grafitizable" que comprende hilar una fibra carbonosa a partir de una brea carbonosa no tixotrópica con un contenido de mesofase de desde 40 por ciento en peso a 90 por ciento en peso, que en condiciones de reposo forma una mesofase global homogénea que tiene grandes dominios coalescidos, termoestabilizar la fibra hilada de este modo para hacerla infusible, y carbonizar la fibra termoestable por calentamiento

25

15.12.75



5 en una atmósfera inerte, caracterizadas porque comprenden termoestabilizar la fibra hilada sumergiéndola en una disolución acuosa de cloro durante de 0,5 minutos a 5 minutos, secar la fibra, y después calentarla en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de al menos 300°C durante de 1 minuto a 5 minutos.


10 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, según las cuales la disolución acuosa de cloro tiene una concentración de cloro de al menos 0,2 por ciento en peso.

3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, según las cuales la disolución acuosa de cloro tiene una concentración de cloro de desde 0,5 por ciento en peso hasta 1 por ciento en peso.

15 4ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, según las cuales la disolución de cloro en agua está saturada con cloro.

20 5ª.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, según las cuales la disolución acuosa de cloro tiene una temperatura de desde 10°C a 60°C y la fibra se sumerge en la disolución durante desde 0,5 minutos a 4 minutos, y se calienta en la atmósfera de oxígeno a una temperatura de desde 300°C a 400°C durante de 1 minuto a 4 minutos.

25 6ª.- Mejoras según la reivindicación 5ª, se-

15.12.75 

23



gún las cuales la disolución acuosa de cloro tiene una temperatura de desde 20°C a 40°C y la fibra se sumerge en la disolución durante de 1 minuto a 3 minutos.

5 7ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N° 413.151 solicitada el día 29 de Marzo de 1973 por: "Un procedimiento para preparar fibras de carbono grafitizable".

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

10 Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A. 23 DIC. 1973

Fernando de Elizaburo
Por Poderes

MJP/.-

15.12.75