



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 229**

51 Int. Cl.:

**D01F 11/06** (2006.01)

**D01F 6/18** (2006.01)

**D01F 9/22** (2006.01)

**D01F 11/14** (2006.01)

**D06M 15/643** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05819808 .6**

96 Fecha de presentación : **26.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1837424**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.09.2007**

54

Título: **Agente de aceite para fibra precursora de fibra de carbono, fibra de carbono y procedimiento para la producción de fibra de carbono.**

30

Prioridad: **27.12.2004 JP 2004-375777**  
**18.02.2005 JP 2005-42471**  
**30.06.2005 JP 2005-191348**

73

Titular/es: **TORAY INDUSTRIES, Inc.**  
**1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 103-8666, JP**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.06.2011**

72

Inventor/es: **Tanaka, Fumihiko y**  
**Yamamoto, Yasumasa**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.06.2011**

74

Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 360 229 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Agente de aceite para fibra precursora de fibra de carbono, fibra de carbono y procedimiento para la producción de fibra de carbono

5

Campo técnico

**[0001]** La presente invención se refiere a una fibra de carbono que tiene un módulo de distribución de un único filamento estrecho, un procedimiento de producción de fibra de carbono capaz de producir dicha fibra de carbono en una operación de alta eficiencia y un agente de aceite para fibra precursora de fibra de carbono utilizada en dicho procedimiento de producción.

10

Antecedentes de la técnica

**[0002]** Como la fibra de carbono tiene una resistencia específica y un módulo específico más alto que otras fibras, como fibra de refuerzo para materiales compuestos, además de aplicaciones deportivas y aeroespaciales convencionales, que está siendo ampliamente desarrolladas, en general, aplicaciones industriales tales como para coches, ingeniería civil, construcción, contenedores de presión y la palas de molinos de viento. En particular, en aplicaciones deportivas o aeroespaciales, es muy demandada fibra de carbono mejorada con incluso una mayor resistencia y un mayor módulo. Además, así como las mejoras para mejorar el rendimiento, se demandan mejoras en las tolerancias del material, que deben lograrse mediante el aumento de la fiabilidad de la fibra de carbono.

15

20

**[0003]** La fibra de carbono basada en poliacrilonitrilo, que es la más utilizada entre las fibras de carbono, se produce industrialmente realizando en este orden, un proceso de hilado en el cual un polímero basado en poliacrilonitrilo para ser un precursor se somete a una hilatura húmeda o hilatura semihúmeda para obtener una fibra precursora de la fibra de carbono (en adelante, abreviado como fibra precursora), un proceso de estabilización en el que dicha fibra precursora se calienta en una atmósfera oxidante a una temperatura de 200 a 400°C para convertirla en una fibra estabilizada y un proceso de carbonización en el cual dicha fibra estabilizada se calienta para ser carbonizada bajo una atmósfera inerte de una temperatura de al menos 1000°C para convertirlo en una fibra de carbono.

25

30

**[0004]** Para obtener una fibra de carbono de alto rendimiento, en los respectivos procesos de producción mencionados anteriormente, se intentó establecer a una tensión alta o a una alta relación de estirado. Sin embargo, en ese momento, ya que una sola fibra puede unirse con fusión entre sí para perjudicar la apariencia y la calidad, hay un problema que, para producir de forma estable, es inevitable producir a una relación de estirado comprometida.

35

**[0005]** Para este problema, se proponen muchas técnicas para impartir al agente de aceite de silicona de alta resistencia al calor a la fibra precursora basada en poliacrilonitrilo y con una amplia aplicación industrial. Por ejemplo, se describe que un agente de aceite en el que silicona modificada con amino específica, silicona modificada con epoxi, o silicona modificada con óxido de alquileño se mezcla y es pequeña en pérdida de peso cuando se calienta en aire o en nitrógeno y altamente eficaz en la prevención de la unión de fusión (por ejemplo, la referencia de patente 1). Sin embargo, el agente de aceite de silicona que se usa aquí interviene entre las fibras individuales en el proceso de estabilización y evita el suministro de oxígeno, que es esencial para la reacción de estabilización, y como consecuencia, provoca una progresión desigual de la reacción de estabilización (llamada estabilización desigual). Además, por esta razón, hay un problema que una rotura de la fibra o la generación de pelusa puede provocar en el proceso de carbonización sucesivo la causa de un impedimento contra la mejora de la productividad. Para este problema, se describe una técnica de mejora mediante la especificación del comportamiento de curado del agente de aceite de silicona (por ejemplo, la referencia de patente 2), pero una mejora adicional del rendimiento de la fibra de carbono tiene su propio límite.

40

45

50

Patente de referencia 1: JP-Hei 3-40152A (documento completo)

Patente de referencia 2: JP-2001-172880A (documento completo)

55

Otros ejemplos de agentes de aceite de silicona se describen en el documento EP-A-0843033, JP-A-2003-55881 y JP-A-253567.

60

**[0006]** La presente invención resuelve el problema mencionado anteriormente y proporciona un agente de aceite para la fibra precursora de la fibra de carbono para producir una fibra de carbono que tiene una alta calidad y además una calidad uniforme y un procedimiento de producción de fibra de carbono utilizándola, y una fibra de carbono que tiene una alta calidad y además una calidad uniforme.

## Medios para solucionar el problema

5 **[0007]** Los inventores de la presente invención prestaron atención al papel del agente de aceite, y como resultado de una investigación intensiva, encontraron el procedimiento que se menciona a continuación.

10 **[0008]** En un primer aspecto, la presente invención proporciona un agente de aceite para precursor de fibra de carbono que contiene un compuesto de base y unas partículas finas de líquido, en donde dicho compuesto de base comprende un compuesto de silicona cuya viscosidad cinemática a 25°C es de 10 a 10.000 cSt y dichas partículas finas de líquido contienen un líquido cuya viscosidad cinemática a 150°C es de 15.000 cSt o más.

15 **[0009]** Realizaciones de la presente invención proporcionan un agente de aceite para fibra precursora de fibra de carbono que contiene un compuesto de base y un polímero termosensible. Además, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención, un agente de aceite para fibra precursora de fibra de carbono contiene un compuesto de silicona como compuesto de base cuya viscosidad cinemática promedio a 25°C es de 10 a 1500 cSt, y una diferencia del período de oscilación del péndulo de dicho compuesto de silicona entre 30°C y 180°C, medido mediante el procedimiento de oscilación libre amortiguada del péndulo de cuerpo rígido es de 0,03 a 0,4 segundos. En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de producción de fibra de carbono que contiene al menos un proceso de hilado en el que se hace hila un polímero basado en poliacrilonitrilo para obtener  
20 una fibra precursora de fibra de carbono, un proceso de estabilización en el que dicha fibra precursora se calienta en oxígeno que contiene atmósfera de gases a una temperatura de 200 a 400°C para convertirse en una fibra estabilizada, y un proceso de carbonización en el que dicha fibra estabilizada se calienta bajo una atmósfera inerte a una temperatura de al menos 1000°C para carbonizarse y convertirse en una fibra de carbono, en donde en el proceso de hilado antes mencionado, un agente de aceite para fibra precursora de fibra de carbono que cumple al  
25 menos una condición de las condiciones antes mencionadas se imparte a dicha fibra precursora. Además, la presente invención es una fibra de carbono cuyo coeficiente de variación del módulo de filamento único determinado mediante una prueba de tracción de fibra única es del 10% o menos.

## Efecto de la invención

30 **[0010]** El agente de aceite para precursor de fibra de carbono de la presente invención (en adelante, abreviado como agente de aceite), gracias a la contención, diferente del compuesto de base, de unas partículas finas de líquido que contienen un líquido cuya viscosidad cinemática a 150°C es 15.000 cSt o más como componente esencial, no sólo impide la unión de fusión entre las fibras individuales en el proceso de hilado de la fibra precursora  
35 de fibra de carbono (en adelante, abreviado como fibra precursora), sino que también hace posible impedir la adherencia entre las fibras individuales entre sí, sin dañar la fibra precursora en el siguiente proceso de estabilización.

40 **[0011]** Además, en realizaciones del agente de aceite de la presente invención, el efecto del agente de aceite se vuelve uniforme en todo el haz de fibras por la presencia del polímero termosensible diferente del compuesto de base.

45 **[0012]** Además, en otras realizaciones del agente de aceite de la presente invención, mediante el mantenimiento de la capacidad de curado mientras se reduce la viscosidad cinemática promedio a 25°C, se hace posible formar una película de agente de aceite, cuya superficie es lisa y no deformable, sobre la fibra precursora.

50 **[0013]** Por consiguiente, impartiendo un agente de aceite que cumpla al menos una condición de las condiciones mencionadas anteriormente en el proceso de hilado de la fibra precursora, el oxígeno se alimenta de manera uniforme a cada fibra individual del haz de fibras precursoras en el siguiente proceso de estabilización y se puede evitar una estabilización desigual. Como resultado, incluso en caso de una densidad más alta de hilos, una tensión más elevada, una condición de velocidad de carbonización mayor que en un caso convencional, es posible producir una fibra de carbono que tiene una calidad estable sin una rotura de fibras o pelusa, y, en consecuencia, es posible obtener una alta calidad y una fibra de carbono de calidad uniforme que tiene una distribución de módulo de un solo filamento estrecho. Mediante el uso de esta fibra de carbono, es posible moldear un material compuesto con un alto  
55 rendimiento y una alta fiabilidad.

## Mejor realización para realizar la invención

60 **[0014]** Una realización del agente de aceite de la presente invención es un agente de aceite que contiene un compuesto de base y unas partículas finas de líquido, y dicha partículas finas de líquido contienen, como componente esencial, un líquido cuya viscosidad cinemática a 150°C es 15.000 cSt o más.

**[0015]** Mediante la aplicación de las mencionadas partículas finas de líquido a la fibra precursora, es posible prevenir una estabilización desigual en el proceso de estabilización. La razón no es necesariamente clara, pero se considera de la siguiente manera. Es decir, la estabilización desigual en el proceso de estabilización se debe a una prevención de la penetración de oxígeno en el haz de fibras para producir una porción donde el oxígeno no se suministra suficientemente. Se entiende como factor de prevención de la penetración de oxígeno que las fibras individuales en el hilo de la fibra precursora unida por fusión entre sí o que, por el contrario, el agente de aceite usado para prevenir la unión por fusión une las fibras individuales. En este último caso, es decir, el agente de aceite penetra entre las fibras individuales y funciona como un adhesivo para unir las fibras individuales. Cuando se considera la penetración de oxígeno en el haz de fibras, si las fibras individuales unidas por fusión están presentes o un agente de aceite curado entre las fibras individuales está presente, el oxígeno debe difundirse a través de las mismas y la cantidad de penetración de oxígeno disminuye en comparación con la penetración de oxígeno a través de un espacio donde las fibras individuales no están unidas, es decir, el oxígeno no se suministra de manera uniforme a causa de una estabilización desigual. En general, el agente de aceite se imparte justo antes del proceso de secado en el proceso de hilado, y se somete a un tratamiento de secado por calor. En el momento de este tratamiento de secado con calor, si una gota del agente de aceite está presente entre las fibras individuales, y si se extiende a las fibras individuales vecinas y se cura como es, el agente de aceite puede funcionar como un adhesivo, y como resultado, se considera que se produce una estabilización desigual. Y, si una gota de agente de aceite presente en una sola fibra se une con una gota en una fibra individual vecina antes de curarse, también se puede considerar que funciona de la misma manera como un adhesivo. Por otra parte, en esta realización, mediante la presencia de las partículas finas de líquido específicas, durante el proceso de hilado, las partículas finas de líquido de alta viscosidad cinemática funcionan como espaciador y mantiene una separación entre las fibras para prevenir con ello la adherencia de las fibras individuales entre sí. Además, se entiende que una estabilización uniforme es posible, ya que la ruta de suministro de oxígeno se mantiene para suministrar oxígeno de manera uniforme dentro del haz de fibras en el proceso de estabilización. Aunque un efecto similar se puede esperar utilizando unas partículas finas sólidas como espaciador, puede ser una desventaja que las partículas finas sólidas dañen la fibra precursora o unas partículas finas sólidas que caigan de las fibras individuales manche el proceso de producción. Sin embargo, las partículas finas de líquido de esta realización son de un líquido, diferente de un sólido, y no dañan la fibra precursora deformándose a sí misma, además, hay una ventaja que se caiga en el proceso de producción, tal como los rodillos son pequeños. Sin embargo, cuando la viscosidad de las partículas finas de líquido es demasiado baja, las partículas finas de líquido se deforman en el proceso de hilado, y la separación entre las fibras individuales disminuye. Por esa razón, como el líquido contenido en las partículas finas de líquido, cuando mayor es la viscosidad cinemática, más preferible es, y por lo tanto, se utiliza un líquido cuya viscosidad cinemática a 150°C, que está cerca de la temperatura del proceso de secado en la producción de fibra, es de 15000 cSt o más, preferentemente 80000 cSt o más, preferiblemente 150.000 cSt o más. El límite superior de la viscosidad cinemática no está especialmente limitado. Si la viscosidad cinemática es demasiado alta, como hacer partículas finas pueden llegar a ser difícil, para hacer unas partículas finas, la viscosidad cinemática es preferiblemente 15000000 cSt o menos, pero cuando se puede convertir unas partículas finas mediante una polimerización en emulsión o similares, se permite una mayor viscosidad que esta. Sin embargo, para presentar características como partículas finas de líquido, es preferible que el líquido pueda deformarse a 150°C. Ser capaz de deformarse a 150°C significa que la forma se cambia cuando un líquido se deposita en una placa caliente que se mantiene a 150°C y dicha placa caliente se deja en posición vertical y se observa después de 1 hora. Aquí, cuando se mide un líquido en el agente de aceite, la medida se puede llevar a cabo después de que el líquido se separe mediante centrifugación o similar, tal como se menciona a continuación.

**[0016]** La viscosidad cinemática del líquido se puede determinar mediante el siguiente procedimiento. 10 ml de líquido mantenidos a una temperatura predeterminada se establecen en un viscosímetro tipo Ostwald (viscosímetro capilar), y el tiempo  $t$  (seg) en el que se mide la superficie superior del líquido a medir pasa a través de una distancia predeterminada. Cuando la viscosidad del líquido estándar se pone en  $\eta_0$  (cP), la densidad se pone en  $\rho_0$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) y el tiempo de flujo descendente se pone en  $t_0$  (seg), la viscosidad cinemática se calcula mediante la siguiente ecuación.

$$\text{viscosidad cinemática (cSt)} = (\eta_0/\rho_0) \times (t/t_0)$$

**[0017]** Cuando, respecto a la medición de la viscosidad cinemática del líquido en el agente de aceite, las partículas finas de líquido se separan por centrifugación y un emulsionante se separa de las partículas finas de líquido separadas mediante el ajuste del pH y la viscosidad cinemática se mide después de la extracción del líquido.

**[0018]** Como líquido utilizado en esta realización, no está especialmente limitado mientras se cumpla la gama mencionada anteriormente, se utilizan preferiblemente aceites tales como un aceite mineral o un aceite sintético y un aceite de silicona. Entre los mismos, el aceite de silicona se utiliza preferiblemente en especial, ya que su coeficiente de temperatura de viscosidad es pequeño o su capacidad de liberación es alta.

**[0019]** Como aceite de silicona, son preferibles básicamente los que tienen un esqueleto de siloxano lineal. Puede haber algunas cadenas ramificadas o reticulaciones, pero son preferibles los que tienen una estructura lineal en conjunto. Como grupo orgánico que se une a un átomo de silicio en la molécula, un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo y hexilo; un grupo cicloalquilo tal como ciclohexilo; un grupo alqueno tal como vinilo y alilo; un grupo arilo tal como fenilo, toliilo, grupo glicidilo, grupo epoxi alicíclico, grupo amino, o similares son un ejemplo. Si este grupo orgánico es reactivo, una reacción de reticulación puede comenzar antes de que el proceso de estabilización para formar las partículas finas de líquido en un separador de sólidos o similares, y por lo tanto, dicho grupo orgánico que es preferiblemente no reactivo. Como dicho grupo orgánico, en particular, es preferible un grupo metilo o un grupo epoxi alicíclico, y un grupo metilo es más preferible. En caso de que un grupo reactivo esté contenido en una porción de dicho grupo orgánico, en vista de la prevención de una congelación, un equivalente de dicho grupo reactivo es preferiblemente 4000 g/mol o más, 10000 g/mol o más es más preferible y 50000 g/mol o más aún es más preferible. Como otro grupo que se une al átomo de silicio, un grupo alcoxi, un grupo hidroxilo, un átomo de hidrógeno o similares pueden estar parcialmente contenidos. Cuando, como grupo terminal de la cadena molecular, un grupo triorganosililo, o el grupo cuyo grupo orgánico está parcialmente sustituido con grupo hidroxilo es un ejemplo. En particular, es preferible un grupo trimetilsililo cuya reactividad es baja. Este aceite de silicona puede ser utilizado en solitario o como una mezcla de dos o más clases.

**[0020]** En el caso de un aceite de silicona, la viscosidad cinemática a 150°C también puede determinarse mediante un cálculo previsto  $T = 150^\circ\text{C}$  en la siguiente ecuación, usando la viscosidad cinemática a 25°C. Sin embargo, en caso donde este valor calculado y el valor medido mencionado anteriormente son diferentes, se utiliza el valor medido.

**[0021]**  $\log \eta^T = \{763,1/(273 + T)\} - 2,559 + \log \eta^{25}$

T: 150 (°C),  $\log \eta^T$ : viscosidad cinemática (cSt) a T°C,  $\log \eta^{25}$ : viscosidad cinemática (cSt) a 25°C.

**[0022]** Como procedimiento de producción de las partículas finas de líquido utilizadas para el agente de aceite de esta realización, por ejemplo, se mencionan un procedimiento de emulsión de un líquido con una viscosidad cinemática alta como el aceite de silicona mencionado anteriormente usando un medio de dispersión o un procedimiento para la obtención de un aceite de silicona mediante una polimerización en emulsión o similares. Como medio de dispersión, puede ser un solvente orgánico, pero en vista de impartir uniformidad e impartir conveniencia a la fibra precursora, es preferible el uso de agua.

**[0023]** Cuando se utiliza agua como medio de dispersión, es preferible utilizar un tensioactivo junto. Como surfactante, este tipo no está especialmente limitado, y se puede utilizar cualquier agente tensioactivo de tipo aniónico, catiónico, no iónicos y anfotérico. Las combinaciones de estos se pueden utilizar excepto combinaciones de tensioactivo aniónico y tensioactivo catiónico. Entre los mismos, es preferible un agente tensioactivo catiónico, un tensioactivo catiónico débil que contiene un grupo amino o similares es más preferible y un tensioactivo no iónico se utiliza preferiblemente de manera especial. Como tensioactivos de tipo no iónico, por ejemplo, alquil éter, éter fenil éter de alquilo o alquil amino de glicol de polietileno, o similares, pueden ser mencionados. Como el diámetro de las partículas hidrodinámicas de las partículas finas de líquido cuando se emulsionan o dispersan, es preferible 0,05 a 5  $\mu\text{m}$ , de 0,1 a 1  $\mu\text{m}$  es más preferible, 0,2 a 0,7  $\mu\text{m}$  es aún más preferible. Si el diámetro de las partículas hidrodinámicas de las partículas finas de líquido es demasiado pequeño, la emulsión o la dispersión pueden ser difíciles a pesar de que su efecto se puede saturar. Si el diámetro de las partículas hidrodinámicas de las partículas finas de líquido es demasiado grande, las partículas finas no llegan a todo el centro del haz de fibras, y puede causar un depósito irregular. Tal diámetro de las partículas hidrodinámicas puede determinarse mediante el procedimiento Cumulant usando un instrumento de medición de distribución del tamaño de las partículas que se basa en una teoría como la dispersión de la luz. En caso de que se utilice un agente tensioactivo, en cuanto a la cantidad de su adición, en vista a la capacidad de emulsión o estabilidad de almacenamiento, es preferible de 5 a 30 partes en peso a 100 partes en peso del líquido de alta viscosidad cinemática contenido en las mencionadas partículas finas de líquido y de 10 a 20 partes en peso es más preferible. Es un procedimiento preferible utilizar diferentes tipos de tensioactivo para la estabilidad de la emulsión o dispersión.

**[0024]** Además, las partículas finas de líquido de esta realización tienen un efecto de impedir la unión por fusión entre las fibras individuales, pero por otro lado, debido al curado de las partículas finas de líquido, el efecto de la unificación de las fibras individuales entre sí disminuye. En consecuencia, es preferible que las partículas finas de líquido se cure lo mínimo posible durante el proceso de hilatura. Teniendo en cuenta este punto, es preferible que las partículas finas de líquido tengan una diferencia del período de oscilación de péndulo entre 30°C y 200°C, medido mediante el procedimiento de oscilación amortiguada libre de péndulo de cuerpo rígido, es de 0,1 segundos o menos. La diferencia del período de oscilación es preferiblemente 0,05 segundos o menos, aún más

preferiblemente 0,03 segundos o menos. El procedimiento de oscilación amortiguada libre de péndulo de cuerpo rígido se explica en detalle más adelante. De acuerdo con el procedimiento de oscilación amortiguada libre de péndulo de cuerpo rígido, que es diferente del reómetro ordinario, es posible medir un comportamiento viscoelástico en un sistema abierto, y en una condición de una película fina. El periodo de oscilación medido mediante este procedimiento de medición se corresponde con el grado de reticulación de las partículas finas de líquido, y se indica es que cuanto menor sea el período de oscilación, mayor será el grado de reticulación. En consecuencia, la diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 200°C se corresponde con el comportamiento de curado cuando se calienta, y se indica que cuanto mayor sea la diferencia del período de oscilación, más fácil para curarse con calor, es decir, fácil de reticularse. Por el contrario, se indica que cuando menor sea la diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 200°C, más difícil de curarse con calor, es decir, difícil de reticularse. Como es preferible que el grado de curado de las partículas finas de líquido cuando se calientan sea lo más bajo posible, es preferible que la diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 200°C sea lo más pequeña posible. Mediante el uso de las partículas finas de líquido, cuya diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 200°C está en el rango mencionado anteriormente, es posible suprimir el grado de curado de las partículas finas de líquido durante el proceso de hilado y, por lo tanto, se hace poco probable que las partículas finas de líquido funcionen como un adhesivo entre las fibras individuales. Además, para que estas partículas finas de líquido no provoquen la adhesión entre las fibras individuales durante el proceso de estabilización y posteriormente, es apropiado utilizar unas partículas finas de líquido cuya diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 300°C sea preferible menor de 0,1 segundos o menos, más preferiblemente 0,05 segundos o menos.

**[0025]** El compuesto de base a que se refiere la presente invención denota un componente cuya cantidad en peso es la mayor en el agente de aceite, excepto las partículas finas de líquido, el polímero termosensible y el medio líquido. Sin embargo, tal como se menciona más adelante, por ejemplo, en caso de que se utilicen una pluralidad de compuestos de silicona para su mezcla como un compuesto de base, toda la mezcla de la pluralidad de compuestos de silicona se define como el compuesto de base. El compuesto de base, según la reivindicación 1, no está especialmente limitado mientras que tenga un efecto de prevención de la unión con fusión, o un efecto de formación de haz de fibras individuales, pero tal como se explica en la técnica anterior, un compuesto de silicona puede utilizarse preferentemente, ya que generalmente tiene un excelente efecto de impedir la unión por fusión. Un compuesto de silicona también se puede utilizar como las partículas finas de líquido mencionadas, pero como compuesto de silicona, los que tienen una viscosidad cinemática alta son seleccionados con el fin de exhibir el efecto separador, y es poco probable que recubran perfectamente la fibra, y el efecto de la prevención de la unión por fusión no es suficiente. En consecuencia, las partículas finas de líquido no están incluidas en el compuesto de base. Como el compuesto de silicona utilizado como compuesto de base, se utilizan aquellos con una baja viscosidad cinemática, ya que forman una película uniforme por su excelente extensibilidad, para evitar la unión por fusión entre las fibras individuales. Como tal compuesto de silicona, para formar rápidamente una película de superficie uniforme y lisa, se usan los que tienen la viscosidad cinemática a 25°C de 10 a 10.000 cSt, más preferiblemente de 100 a 2000 cSt, aún más preferiblemente de 300 a 1000 cSt.

**[0026]** Como compuesto de silicona, por ejemplo, se conocen diorganopolisiloxanos tales como dimetilpolisiloxano, o varios tipos de productos modificados que se basan en los mismos tales como silicona modificada con amino, una silicona modificada con epoxi alicíclicos y una silicona modificada con óxido de alquileo (también llamada como silicona modificada con poliéter) o similares y pueden ser utilizados en la presente invención. La silicona modificada con amino tiene una alta afinidad a las fibras. La silicona modificada con óxido de alquileo es excelente en la estabilidad de la emulsión. La silicona modificada con epoxi alicíclico tiene una excelente resistencia al calor. Es preferible que el compuesto de base contenga al menos silicona modificada con amino; es más preferible contener la silicona modificada con amino y silicona modificada con óxido de alquileo juntas; es especialmente preferible contener silicona modificada con amino, silicona modificada con epoxi alicíclico y silicona modificada con óxido de alquileo todas juntas. La cantidad de la silicona modificada con amino es preferiblemente del 20 al 100% en peso en el compuesto de base y más preferiblemente del 30 al 90% en peso y todavía más preferiblemente del 40 al 80% en peso.

**[0027]** Además, no hay ningún problema si el compuesto de base del agente de aceite de la presente invención es soluble en un medio líquido o auto-emulsionable, pero si no es soluble o auto-emulsionable, es preferible utilizarlo junto con un tensioactivo tal como emulsionante o dispersante para emulsionar o dispersar. En cuanto al tensioactivo utilizado en el agente de aceite de la presente invención, este tipo no está especialmente limitado, y cualquier tensioactivo de tipo aniónico, catiónico, no iónico y de tipo bipolar se puede utilizar. Combinaciones de estos se pueden utilizar excepto combinaciones de tensioactivos aniónicos y tensioactivos catiónicos. Entre ellos, un tensioactivo catiónico es preferible y un tensioactivo catiónico débil que contiene un grupo amino o similares es más preferible y un tensioactivo no iónico se utiliza preferiblemente de manera especial. Como tensioactivo de tipo no iónico, por ejemplo, un alquil éter, un fenil alquil éter o un alquil amina éter de polietileno glicol o similares pueden ser mencionados. Como diámetro de las partículas hidrodinámicas del compuesto de base emulsionado o

dispersado de 0,001 a 1  $\mu\text{m}$  es preferible, de 0,01 a 0,5  $\mu\text{m}$  es más preferible y de 0,05 a 0,2  $\mu\text{m}$  es muy preferible. Si el diámetro de las partículas hidrodinámicas del compuesto de base es menor a 0,001  $\mu\text{m}$ , la emulsión o dispersión puede ser difícil a pesar de su efecto apto para saturar. Si el diámetro de las partículas hidrodinámicas del compuesto de base es mayor a 0,5  $\mu\text{m}$ , las partículas finas no llegan a todo el centro del haz de fibras, y puede causar un depósito irregular. Este diámetro de las partículas hidrodinámicas puede determinarse mediante el procedimiento Cumulant usando un instrumento de medición de la distribución del tamaño de partículas basado en una teoría tal como la dispersión de la luz. La cantidad de la adición del tensioactivo en el compuesto de base depende de la combinación del tensioactivo, el compuesto de base y el medio líquido y no puede ser descrito en un estándar. Sin embargo, es preferible seleccionar un tipo de tensioactivo que permita lograr el mencionado diámetro promedio de partícula, y que se convertirá en 0 a 60 partes en peso del compuesto de base en 100 partes en peso, preferiblemente de 0 a 35 partes en peso. Es un procedimiento preferible utilizar una pluralidad de tipos de tensioactivo para la estabilidad de la emulsión o dispersión.

**[0028]** La concentración del compuesto de base no se puede describir fácilmente, ya que está estrechamente relacionada con lo mucho que el agente de aceite se imparte al haz de fibras, y el efecto del compuesto de base depende de su tipo, pero es preferible que sea de aproximadamente un 0,1 a un 10% en peso de la cantidad total del agente de aceite. Lo más importante es que, tal como se mencionó anteriormente, la viscosidad del agente de aceite preferentemente no exceda de 50 cP.

**[0029]** La relación en peso de las mencionadas partículas finas de líquido, y el compuesto de base varía según el tipo de compuesto de base y no se puede describir con facilidad, pero las partículas finas de líquido de 0,1 a 50 partes en peso del compuesto de base con 100 partes en peso es preferible, de 1 a 50 partes en peso es más preferible, de 5 a 15 partes en peso es aún más preferible.

**[0030]** Otra realización del agente de aceite de la presente invención es el que contiene el compuesto de base y el polímero termosensible.

**[0031]** El polímero termosensible al que se refiere esta realización denota un polímero, en un líquido mezclado del polímero y un medio líquido, que tiene una característica substancialmente soluble a una temperatura inferior a una temperatura determinada, y por lo menos una porción de dicho polímero se precipita desde el medio líquido a una temperatura superior a la temperatura especificada. Dicha temperatura específica se llama punto de nube o temperatura de solución crítica inferior.

**[0032]** Como polímero termosensible se menciona, por ejemplo, una molécula que consiste en cadena de óxido de etileno y una porción hidrofóbica, por ejemplo, un grupo alquilo o una cadena de óxido de alquilo con 3 o más átomos de carbono, que tiene un peso molecular promedio de 2000 o más, más preferiblemente, una molécula que tiene un peso molecular medio de 5.000 o más, aún más preferiblemente, una molécula que tiene un peso molecular promedio de 10.000 o más, o un homopolímero de N-alquilo, (met)acrilamida o un copolímero del monómero mencionado anteriormente con ácido (met)acrílico o similar, un copolímero de dimetil amino etil (met)acrilato con un monómero multifuncional, tal como etileno glicol dimetacrilato o similares, etc., o una mezcla de los mismos, o similares. Entre los mismos, se utiliza preferiblemente un polímero que contiene uno o dos de N-isopropil acrilamida o dimetil amino etil metacrilato como componente de monómero. En el caso de N-isopropil acrilamida, la temperatura crítica inferior de la solución de su homopolímero es de unos 32°C en agua, pero el punto de nube o la temperatura crítica de la solución inferior puede controlarse mediante copolimerización. Básicamente, cuando un monómero hidrófilo tal como monómero aniónico, monómero catiónico, de tipo no iónico o similares es copolimerizado, la temperatura de la solución crítica inferior se eleva. Como monómeros aniónicos se mencionan, por ejemplo, ácido (met)acrílico o un monómero que tiene un grupo de ácido sulfónico, más concretamente, ácido sulfónico de estireno o similares. Como monómeros catiónicos, se mencionan monómeros que contienen nitrógeno, por ejemplo N,N-dimetil acrilamida, N,N-dimetil amino propil acrilamida, N,N-dietil acrilamida o similares. Como monómeros hidrofílicos de tipo no iónico se mencionan, por ejemplo, un compuesto basado en vinilo o (met)acrilato que tiene un grupo hidrofílico, más concretamente, N-vinil-2-pirrolidona, hidroxialquilo (met)acrilato o similares, aún más concretamente, 2-hidroxietilo (met)acrilato o similares. No se limita a los mismos, varios monómeros se pueden utilizar.

**[0033]** Por ejemplo, en caso de que la sustancia iónica está contenida en el agente de aceite, para evitar un inconveniente en su función o condición como agente de aceite mediante coagulación o similares, es preferible que el polímero termosensible sea al menos no de la propiedad iónica opuesta a dicha sustancia iónica. Más concretamente, en el caso de que el emulsionante sea catiónico, o el compuesto base contenga un grupo amino, es preferible que el polímero termosensible sea de tipo catiónico o no iónico.

**[0034]** Como medio líquido, un medio hidrofílico es preferible para que aparezca el punto de nube o la temperatura

de la solución crítica inferior del polímero termosensible, en especial agua es preferible.

**[0035]** Agentes de aceite convencionales consisten en un compuesto de base y un medio líquido, pero utilizando el polímero termosensible conjuntamente, evitando el efecto de adherencia o evitando el efecto de unión por fusión entre las fibras individuales entre sí en el haz de la fibra precursora de la fibra de carbono se vuelve aún más eficaz. Su mecanismo no es necesariamente claro, pero se considera de la siguiente manera. Es decir, en el proceso de hilado, después de que el agente de aceite constituido por el compuesto de base y el medio líquido se imparte al haz de fibras precursoras, se somete a un tratamiento térmico en seco. En ese momento, ya que el medio líquido se evapora a la atmósfera desde la superficie del haz de fibras precursoras, el medio líquido en el haz de fibras se mueve hacia la superficie del haz de fibras. Acompañado a esto, como el compuesto de base disuelto, emulsionado, o dispersas en el medio líquido también se mueve, el compuesto de base es insuficiente en el haz de fibras, para disminuir el efecto del agente de aceite. Sin embargo, en caso de que el polímero termosensible esté presente, cuando el agente de aceite se calienta y su temperatura excede del punto de nube o de la temperatura de solución crítica inferior del polímero termosensible, el polímero termosensible se precipita y todo el agente de aceite cambia a un estado de gel. Se considera que, por esta razón, se evita el movimiento del compuesto de base en el momento de la vaporización del medio líquido, la insuficiencia del compuesto de base dentro del haz de fibras se resuelve, y el efecto del agente de aceite se convierte en uniforme en todo el haz de fibras. Además, existe la posibilidad de que el agente de aceite presente entre las fibras individuales sea extrudido mediante el movimiento de las fibras individuales durante el calentamiento, para unirse por fusión o se adhieran las fibras individuales entre sí, pero se considera que, por el efecto del polímero termosensible, es poco probable que el agente de aceite se extruda por gelación y se evita la unión o adhesión por fusión de las fibras individuales entre sí. Tal efecto se manifiesta porque el polímero termosensible tiene el punto de nube o la temperatura de solución crítica inferior, y no hay ningún efecto cuando se utiliza un polímero sin termosensibilidad. Por ejemplo, en caso de que el medio líquido es agua, incluso si un polímero soluble en agua corriente, tal como alcohol polivinílico o se utilizan diversos tipos de goma soluble en agua, se concentran en donde el agua se evapora, es decir, en la superficie del haz de fibras, y como se precipitan por primera vez cuando se excede su solubilidad saturada, no pueden impedir el movimiento del compuesto de base desde el interior del haz de fibras a la superficie, y no tienen ningún efecto de prevención para la extrusión del agente de aceite entre las fibras individuales.

**[0036]** Desde el mecanismo estimado mencionado anteriormente, es preferible que el punto de nube o la temperatura de solución crítica inferior del polímero termosensible sea mayor que la temperatura del agente de aceite cuando se imparte al haz de fibras precursoras de fibra de carbono y menor del punto de ebullición del medio líquido. En concreto, como punto de nube o temperatura de solución crítica inferior, 20 a 98°C es preferible, de 30 a 80°C es más preferible y de 35 a 70°C es aún más preferible. Incluso si el punto de nube o la temperatura de solución crítica inferior es de 20°C o menos, no es especialmente un problema si el agente de aceite se puede impartir al haz de fibras a una temperatura menor que esa, pero cuando se toma en consideración la temperatura ambiente normal o un temperatura ambiente en verano, ya que es necesario enfriar el agente de aceite o enfriar el ambiente de producción, no puede decirse que es una opción preferible a la vista de los costos de producción, eficiencia de operación, etc. Por otro lado, no es preferible que el punto de nube o la temperatura de solución crítica inferior exceda de 98°C, ya que la diferencia de temperatura entre la temperatura ambiente y el punto de nube o la temperatura de solución crítica inferior es grande, y cuando se calienta, a pesar de que el interior del haz de fibras no llega al punto de nube o a la temperatura de solución crítica inferior, la superficie del haz de fibras llega al punto de ebullición del medio líquido, para aumentar la posibilidad de iniciar el movimiento del medio líquido, el compuesto de base o el polímero termosensible del interior del haz de fibras hacia la superficie. En consecuencia, se puede decir que es práctico el uso de un polímero termosensible cuyo punto de nube o cuya temperatura de solución crítica inferior se hace la temperatura más baja posible en el rango de temperatura más alta que la temperatura del agente de aceite más alta en el año en el lugar de producción, y puede proporcionar el efecto máximo.

**[0037]** En cuanto a la concentración del polímero termosensible, no se puede describir fácilmente, ya que un valor apropiado varía según la combinación de tipos del polímero termosensible y el medio líquido, pero aproximadamente del 0,0001 al 10% en peso de la cantidad total del agente de aceite es preferible. Lo más importante es que la viscosidad del agente de aceite a la temperatura cuando el agente de aceite se imparte al conjunto de fibras precursoras de la fibra de carbono es preferiblemente de 1 a 50 cP, preferiblemente de 1 a 20 cP, especialmente preferiblemente de 2 a 10 cP. Cuando la viscosidad es superior a 50 cP se hace difícil transmitir de manera uniforme el agente de aceite en el haz de fibras. El límite inferior de la viscosidad no está especialmente limitado, y es conveniente que sea tan baja como sea posible en vista a la deposición uniforme. Sin embargo, por ejemplo, cuando el agua cuya viscosidad es de aproximadamente 1 cP se elige como medio líquido, la viscosidad del agente de aceite puede ser de 2 cP o más cuando se añaden el polímero termosensible y el compuesto de base. La viscosidad del agente de aceite se puede medir mediante un viscosímetro de rotación comercializado. En ese momento, la medición de la temperatura se ajusta a la temperatura del agente de aceite cuando el agente de aceite se imparte al haz de fibras precursoras. En caso de que el agente de aceite tenga una propiedad como tixotropía o similares, en la



que la viscosidad varía en función de la tensión de cizalladura, la viscosidad asintótica cuando la tensión de cizalladura varía se considera como la viscosidad indicada en la presente invención. Cuando la viscosidad asintótica es difícil de esperar por las características del viscosímetro de rotación, el doble de la viscosidad cuando se carga una tensión de cizalladura máxima en el viscosímetro de rotación se considera como la viscosidad de la presente invención. Como viscosímetro de rotación susceptible de ser utilizado, el viscosímetro de tipo R producido por Toki Sangyo Co. (nombre del modelo: RE115L) se menciona como ejemplo.

**[0038]** La proporción de mezcla del polímero termosensible y el compuesto de base no se puede describir fácilmente, ya que varía según sus tipos, pero para compuesto de base con 100 partes por peso, de 0,001 a 50 partes en peso de polímero termosensible es preferible, desde 0,01 hasta 20 partes en peso es preferible, y más de 0,1 a 10 partes en peso es especialmente preferible.

**[0039]** Además, es preferible utilizar las mencionadas partículas finas de líquido en la combinación, además del polímero termosensible y el compuesto de base, como agente de aceite, ya que presenta un efecto sinérgico que se menciona a continuación. Es decir, mediante el efecto del polímero termosensible, se previene el movimiento del agente de aceite desde el interior del haz de fibras a la superficie durante el tratamiento con calor seco y se previene la extrusión del agente de aceite entre las fibras individuales. Además, mediante el efecto de las partículas finas de líquido, se forman separaciones entre las fibras individuales, y se presenta un efecto de prevención de unificación de las películas curadas formadas con el polímero termosensible y el compuesto de base entre sí.

**[0040]** La relación en peso de las partículas finas de líquido, el polímero termosensible y el compuesto de base varía según el tipo o similares del compuesto de base, y no se puede describir con facilidad, pero aproximadamente de 0, 1 a 50/0,001 a 50/50 a 99,899 es preferible, de 1 a 50/0,01 a 20/50 a 98.99 es más preferible y de 5 a 15/0,1 a 10/75 a 94,9 es aún más preferible. Además, otra realización del agente de aceite de la presente invención contiene un compuesto de silicona cuya viscosidad cinemática promedio a 25°C es de 10 a 1500 cSt, y la diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30° C y 180°C de dicho compuesto de silicona medido mediante el procedimiento de oscilación libre amortiguado del péndulo de cuerpo rígido es de 0,03 a 0,4 segundos. Aquí, la viscosidad cinemática promedio es el valor el que las viscosidades cinemáticas de los respectivos compuestos de silicona en el agente de aceite promedian en peso de acuerdo a la proporción de mezcla. Sin embargo, el compuesto de silicona contenido en las partículas finas de líquido se retira. Es decir, es el valor promedio del peso de las viscosidades cinemáticas de los compuestos de silicona que contienen el agente de aceite como compuesto base. Si el compuesto de silicona contenido en el agente de aceite es un tipo, su viscosidad cinemática es la viscosidad cinemática promedio. La viscosidad cinemática se mide utilizando un viscosímetro de tipo Ostwald a 25°C.

**[0041]** El compuesto de silicona de esta realización tiene una viscosidad cinemática promedio a 25°C de 10 a 1500 cSt. Como viscosidad cinemática promedio, de 50 a 1000 cSt es preferible y de 100 a 500 cSt es más preferible.

**[0042]** En los agentes convencionales de aceite, en vista de la resistencia al calor, un compuesto de silicona de alta viscosidad cinemática ha sido apto para ser utilizado, pero el compuesto de silicona de esta realización es un compuesto de silicona de una viscosidad cinemática más baja que uno convencional. Mediante el uso de este compuesto de silicona de viscosidad cinemática más baja que el compuesto de base, es posible prevenir una estabilización desigual en el proceso de estabilización. En caso de que la viscosidad cinemática del compuesto de silicona sea superior a 1500 cSt, el efecto de impedir la estabilización desigual se vuelve insuficiente. Por otra parte, en caso de que la viscosidad cinemática del compuesto de silicona sea inferior a 10 cSt, la viscosidad del agente de aceite es insuficiente, y cuando el agente de aceite se aprieta por un pellizco o similar en el proceso de hilado, el agente de aceite es poco probable que se mantenga entre las fibras individuales, y no se puede obtener un efecto de prevención suficiente de la unión por fusión entre las fibras individuales en el proceso de secado o similares.

**[0043]** Y, la diferencia del período de oscilación del péndulo T entre 30°C y 180°C mediante el procedimiento de oscilación amortiguada libre del péndulo de cuerpo rígido aquí mencionado, es la diferencia entre el período de oscilación (seg) a 30°C medido mediante el procedimiento de oscilación amortiguada libre del péndulo de cuerpo rígido que se menciona más adelante para el compuesto de silicona contenido en el agente de aceite como compuesto de base, y el período de oscilación (seg) medido de la misma manera para dicho compuesto de silicona después de un tratamiento térmico a 180°C durante 20 minutos. Es decir, la diferencia del período de oscilación T es de 0,03 a 0,4 segundos y se expresa en la siguiente ecuación.

**[0044]**

$$0,03 \leq T \leq 0,4$$

$$T = T_{30} - T_{180}$$

T30: período de oscilación (seg) a 30°C

T180: período de oscilación (seg) después del tratamiento térmico a 180°C durante 20 minutos

5

En el compuesto de silicona de baja viscosidad cinemática de esta realización, la diferencia de período de oscilación T es de 0,03 a 0,4 segundos, 0,05 a 0,35 segundos es preferible y de 0,10 a 0,30 segundos es más preferible. Mediante el uso de un compuesto de silicona que tiene esta diferencia del período de oscilación T, es posible prevenir una estabilización desigual en el proceso de estabilización.

10

**[0045]** No es necesariamente claro por qué la estabilización irregular se puede prevenir mediante la aplicación del compuesto de silicona que tiene las características mencionadas anteriormente, pero se estima de la siguiente manera. Es decir, la estabilización desigual en el proceso de estabilización se debe a que la penetración de oxígeno en el haz de fibras se previene para producir una porción donde el oxígeno no se suministra suficientemente. Es decir, el agente de aceite de silicona penetra entre las fibras individuales y funciona como un agente de sellado. En general, el agente de aceite de silicona se imparte justo antes del proceso de secado en el proceso de hilado y se somete a un tratamiento de secado con calor. Los agentes de aceite convencionales contienen un compuesto de silicona que tiene una viscosidad cinemática alta como compuesto de base. Por esa razón, la velocidad de extensión de las gotas de aceite del agente de aceite en la fibra precursora es lenta, y el agente de aceite puede curarse antes de formarse en una película lisa, y, en consecuencia, se puede dejar una irregularidad de la superficie de manera que se refleja la forma de la gota de aceite en la fibra precursora. Se entiende que esta porción convexa de la superficie de la fibra precursora impide el suministro de oxígeno al haz de fibras en el proceso de estabilización, y como resultado, se provoca la estabilización desigual. Se entiende que, en el agente de aceite de esta realización, al contener el compuesto de silicona de baja viscosidad cinemática como compuesto de base, es posible formar una película lisa libre de una irregularidad de superficie, y, en consecuencia, se puede evitar la estabilización irregular.

15

20

25

**[0046]** Por otra parte, los inventores encontraron que sólo por eso el compuesto de silicona tiene una viscosidad cinemática del rango mencionado anteriormente, siendo insuficiente para impedir la estabilización desigual. Se entiende que, si el compuesto de silicona es de una viscosidad cinemática baja, aunque el agente de aceite forme una película lisa, fluye y se acumula de manera gruesa entre las fibras individuales, y como resultado, se evita el suministro de oxígeno en el haz de fibras. En el compuesto de silicona de esta realización, estando la diferencia del período de oscilación del péndulo T entre 30°C y 180°C en el rango mencionado anteriormente, es posible evitar este tipo de flujo del agente de aceite. La diferencia del período de oscilación del péndulo T entre 30°C y 180°C se refleja en el comportamiento de curado durante el calentamiento, y cuanto mayor sea la diferencia del período de oscilación, más fácil es la curación por calor, es decir, se indica que la reticulación es fácil. Por el contrario, cuanto menor sea la diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 180°C, más difícil para curarse por calor, es decir, se indica que la reticulación es difícil. Se entiende que el compuesto de silicona de esta realización es más fácil de curar que los compuestos de silicona utilizados en agente de aceite convencional, y evita un flujo del agente de aceite mencionado anteriormente, e impide la acumulación gruesa del agente de aceite entre las fibras para evitar la estabilización desigual. Sin embargo, si el curado del compuesto de silicona avanza significativamente, una unión entre las fibras individuales entre sí aumenta, por el contrario, y como resultado, puede producirse una estabilización desigual, y, en consecuencia, es preferible que la diferencia del período de oscilación T esté en un rango apropiado.

30

35

40

45

**[0047]** Es decir, el agente de aceite de esta realización forma una película lisa, y puesto que la película no se deforma, es posible impedir una estabilización desigual.

**[0048]** El compuesto de silicona de baja viscosidad cinemática no está especialmente limitado en la medida en que cumpla las características mencionadas anteriormente, pero los siguientes compuestos se utilizan preferentemente.

50

**[0049]** Como compuesto de silicona, se utilizan preferiblemente aquellos que tienen poldimetilsiloxano como estructura básica y una parte del grupo metilo modificada. Como grupo de modificación son preferibles grupo amino, grupo epoxi alicíclico, grupo de óxido de alquileo o similares, y además, aquellos que son capaces de provocar una reacción de reticulación mediante calor se utilizan preferiblemente. Puede ser un compuesto de silicona que tiene una pluralidad de grupos modificados, o compuestos de silicona que tienen diferentes grupos modificados pueden mezclarse y utilizarse.

55

**[0050]** En vista de la deposición uniforme de la fibra precursora, es preferible utilizar una silicona modificada con amino. Como grupo de modificación, puede ser de tipo monoamina o de tipo poliamina, pero especialmente se utiliza preferiblemente un grupo de modificación que se muestra en la siguiente fórmula general. Es decir, se expresa

60

mediante la fórmula general,  $-Q-(NH-Q')_p-NH_2$ , donde Q y Q' son el mismo o diferente grupo de hidrocarburos bivalente, con 1 a 10 carbonos, P es un número entero de 0 a 5. Se entiende que el grupo amino funciona como punto de partida de la reacción de reticulación, y como la cantidad de la modificación se hace más alta, la reacción de reticulación es más acelerada, pero como el agente de aceite de silicona puede caer a los rodillos de secado y puede aumentar la llamados goma que induce un enrollado de los rodillos, la cantidad de la modificación es, cuando la cantidad de grupo amino terminal se convierte en el peso de  $-NH_2$ , preferiblemente del 0,05 al 10% en peso, y del 0,1 al 5% en peso más preferiblemente. Además, cuanto menor es la viscosidad cinemática de la silicona modificada con amino a 25°C, más lisa es la película de la superficie del agente del aceite que se forma, pero concretamente de 10 a 10000 cSt es preferible, de 100 a 2000 cSt es más preferible y de 300 a 1000 CST es aún más preferible.

**[0051]** Por otra parte, convencionalmente, un silicona modificada con óxido de alquileo es baja en su relación residual después del calentamiento, y no se ha utilizado activamente. Sin embargo, cuando no es visto en cantidad residual total, sino en la cantidad residual de silicio, una silicona modificada con óxido de alquileo es alta en la cantidad residual de silicio hasta el proceso de pre-carbonización. Por otra parte, en vista de la prevención de la unión por fusión entre las fibras individuales, ya que es importante tener un alto contenido en la cantidad de silicio residual, es preferible usar una silicona modificada con óxido de alquileo. Cuanto menor es la viscosidad cinemática a 25°C de la silicona modificada con óxido de alquileo, más lisa es la película de la superficie del agente del aceite que se forma, y concretamente, de 10 a 1000 cSt es preferible, de 50 a 800 cSt es más preferible y de 100 a 500 cSt es aún más preferible. Además, como una cantidad contenida en la silicona modificada con óxido de alquileo a la silicona modificado con amino 100 partes en peso, de 15 a 900 partes en peso, es preferible. Como límite inferior de la cantidad contenida en la silicona modificada con amino 100 partes en peso, 25 partes en peso o más es más preferible y 30 partes en peso o más es aún más preferible. Como límite superior de la cantidad contenida en la silicona modificada con amino 100 partes en peso, 200 partes en peso o menos es más preferible, 100 partes en peso o menos siendo aún más preferible y 40 partes en peso o menos es especialmente preferible. Como rango de la cantidad contenida en la silicona modificada con amino 100 partes en peso, de 25 a 200 partes en peso es más preferible, de 30 a 100 partes en peso es aún más preferible y de 30 a 40 partes en peso es especialmente preferible. Si superan 900 partes en peso, se retrasa la reacción de reticulación de otra silicona, y el efecto de la presente invención puede ser difícil de alcanzar. Por otro lado, si es inferior a 15 partes en peso, puede ser difícil obtener una mejora significativa de la relación del residuo de silicio resistente al calor.

**[0052]** Como los óxidos de alquileo utilizados para la silicona modificada con óxido de alquileo, un polímero de óxido de etileno (en lo sucesivo, denominado como EO), el polímero de óxido de propileno o un copolímero de bloque del mismo se utilizan preferiblemente. En particular, EO es preferible.

**[0053]** Además, también es preferible utilizar un silicona modificada con epoxi alicíclico, en vista de la formación de un haz de fibras. Como cantidad de modificación, del 0,05 al 10% en peso es preferible y del 0,1 al 5% en peso es más preferible. Y, respecto a la viscosidad cinemática a 25°C de la silicona modificada con epoxi alicíclico, debe ser lo más alta posible en vista a la formación del haz de fibras, y de 100 a 10.000 cSt es preferible, de 500 a 6000 cSt es más preferible y de 1000 a 4000 cSt es aún más preferible. En cuanto a la proporción de la silicona modificada con epoxi alicíclico para el compuesto de silicona total en 100 partes en peso, añadiendo de 0 a 20 partes en peso pueden presentar un efecto suficiente y es preferible. En cuanto al límite inferior de la cantidad contenida, 3 partes en peso o más para el compuesto de silicona total en 100 partes en peso es más preferible, 6 partes en peso o más es todavía es más preferible. Como límite superior de la cantidad contenida, de 15 partes en peso o menos en el compuesto de silicona total en 100 partes en peso es más preferible, 10 partes en peso o menos es aún más preferible. Como rango de la cantidad contenida, de 3 a 20 partes en peso del compuesto de silicona total en 100 partes en peso es más preferible, de 3 a 15 partes en peso es aún más preferible, de 6 a 10 partes por peso es especialmente preferible. Si la cantidad contenida de la silicona modificada con epoxi alicíclico excede de 20 partes en peso, se retrasa la reacción de reticulación de la otra silicona, y el efecto de la presente invención puede ser difícil de alcanzar.

**[0054]** Como grupo epoxi alicíclicos utilizado para la silicona modificada con epoxi alicíclico, se utiliza preferiblemente un compuesto cuyo grupo alicíclico tal como grupo de óxido de ciclohexeno es epoxidado.

**[0055]** Además, para aumentar aún más el efecto de impedir la unión por fusión entre las fibras individuales, es preferible utilizar un compuesto de silicona de baja viscosidad cinemática de esta realización como compuesto de base en combinación con las mencionadas partículas finas de líquido o el mencionado polímero termosensible. Es más eficaz y preferible utilizar todos los compuestos de silicona de baja viscosidad cinemática de esta realización, las citadas partículas finas de líquido y el polímero termosensible mencionado anteriormente en combinación.

**[0056]** En el agente de aceite de la presente invención, diferente de los componentes mencionados anteriormente, los componentes tales como un agente lubricante, un absorbente de humedad, un agente de control de la

viscosidad, un agente de liberación, un agente de difusión, un antioxidante, un agente antibacteriano, un agente antiséptico, un inhibidor de la corrosión y un agente de control del pH pueden incluirse en un rango que no altere el efecto de la presente invención.

5 **[0057]** El procedimiento de producción de este agente de aceite no está especialmente limitado y pueden ser aplicados procedimientos conocidos de mezcla o de procedimientos de emulsión de sustancias químicas. Por ejemplo, como aparato de producción, pueden ser utilizados un propulsor de agitado, un mezclador Homo y un homogeneizador o similares. Y, como su proceso, si una emulsión es necesaria, se puede aplicar una emulsión  
10 mediante agitación forzada, un procedimiento de emulsión de inversión de fase que se puede producir fácilmente un diámetro de las partículas finas uniformes, o similares. Por conveniencia, se preparan por separado en componente de agente de aceite 1 que consiste en el compuesto de base y el medio líquido, consistiendo el componente de agente de aceite 2 en el polímero termosensible y el medio líquido y el componente de agente de aceite 3 que consiste en las partículas finas de líquido y el medio líquido, y después respectivos los agentes de aceite se preparan mediante la selección adecuada y la adopción de los aparatos y los procesos antes mencionados, el  
15 componente de agente de aceite 1 y el componente de agente de aceite 2, o el componente de agente de aceite 1 y el componente de agente de aceite 3, o los componentes de agente de aceite 1 a 3 se pueden mezclar. O, después de preparar el componente de agente de aceite 1 mencionado anteriormente, seleccionando y adoptando adecuadamente a partir de los aparatos o procesos mencionados anteriormente, el componente del agente de aceite 1, el polímero termosensible, o el componente de agente de aceite 3, o el polímero termosensible y el componente  
20 de agente de aceite 3 se pueden mezclar para producir un agente de aceite. O, tres del compuesto de base, el polímero termosensible y el medio líquido se añaden en primer lugar, se mezclan y se emulsionan seleccionando y adoptando apropiadamente los aparatos y los procesos mencionados anteriormente, y el componente de agente de aceite 3 preparado adecuadamente y por separado se puede mezclar para preparar un agente de aceite. Sin embargo, respecto al proceso relacionado con el polímero termosensible, es preferible realizarlo a una temperatura  
25 no superior al punto de nube o la temperatura de solución crítica inferior del polímero termosensible, ya que se puede obtener un agente de aceite uniforme como polímero termosensible.

**[0058]** A continuación se explica el procedimiento de producción de fibra de carbono.

30 **[0059]** El agente de aceite de la presente invención puede impartirse en todos los procesos en el proceso de hilado de la fibra precursora, pero para prevenir eficazmente la adhesión o la unión por fusión de las fibras individuales entre sí, es preferible impartirlo antes un proceso donde el calor, sin agente de aceite, puede unir por fusión las fibras individuales del hilo de fibra precursora entre sí. Como precursor de fibras de carbono, fibra basada en poliacrilonitrilo, fibra basada en el paso, fibra basada en celulosa, etc., son conocidos, pero en cualquier caso, el  
35 agente de aceite de la presente invención puede impartirse preferentemente antes de un proceso en el que se añade el calor mencionado anteriormente, por ejemplo, antes del proceso de estabilización o el proceso de infusión. A partir de ahora, se describe una realización preferida con referencia a, por ejemplo, un caso aplicado a fibra basada en poliacrilonitrilo que se utiliza como fibra precursora de fibra de carbono de rendimiento particularmente alto.

40 **[0060]** Después de producir una fibra precursora mediante el hilado de polímero basado en poliacrilonitrilo que contiene fluido de hilatura mediante un procedimiento de hilado predeterminado, el agente de aceite citado anteriormente se imparte al hilo de fibra obtenido mediante el lavado con agua en estado inflado con agua, y luego se somete a un tratamiento de secado térmico de 130 a 200°C.

45 **[0061]** Como componentes del polímero basado en poliacrilonitrilo, preferentemente se puede utilizar un polímero en el que un 95% molar o más, preferiblemente un 98% molar o más de acrilonitrilo y un 5 % molar o menos, preferiblemente un 2 % molar o menos de un componente de aceleración de la estabilización que acelera la estabilización y es copolimerizable con acrilonitrilo, que se copolimerizan. Como componente de aceleración de la  
50 estabilización, un grupo de vinilo que contiene el compuesto se utiliza preferentemente. Como ejemplo concreto del grupo de vinilo que contiene el compuesto, se mencionan el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico o similares, pero no se limita a los mismos. Y sal de amonio de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido itacónico que está parcial o totalmente neutralizada con amoníaco se utiliza más preferentemente como componente de aceleración de la estabilización.

55 **[0062]** El fluido de hilatura se puede obtener mediante la aplicación de una polimerización de solución, polimerización de suspensión, polimerización en emulsión o similares. Como solvente utilizado para el fluido de hilatura, se puede utilizar un solvente orgánico o inorgánico, pero, sobre todo, es preferible utilizar un solvente orgánico. Como solvente orgánico, por ejemplo, se utilizan dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida o  
60 similares, y, en particular, se utiliza preferentemente dimetilsulfóxido.

**[0063]** Como procedimiento de hilado, se aplica preferentemente un procedimiento de hilado semihúmedo o un procedimiento de hilado mojado. El procedimiento de hilado semihúmedo se utiliza más preferible, ya que puede producir una fibra precursora de superficie más suave con una alta productividad.

5 **[0064]** Una fibra coagulada se obtiene extruyendo el fluido de hilatura de una hilera directa o indirectamente en un baño de coagulación. Es preferible, por conveniencia, constituir el líquido del baño de coagulación con el solvente utilizado para el fluido de hilatura y un componente de aceleración de la coagulación. Es preferible utilizar agua como componente de aceleración de la coagulación. La relación entre el solvente de hilado y el componente de aceleración de la coagulación en el baño de coagulación y la temperatura del líquido del baño de coagulación son debidamente seleccionados y aplicados en consideración de la densidad, suavidad de la superficie y capacidad de hilado de la fibra obtenida coagulada.

10 **[0065]** Es conveniente que la fibra coagulada obtenida se lave con agua y se elabore en un solo o en una pluralidad de baños de agua controlados de 20 a 98°C. La relación de estirado puede determinarse de manera apropiada en un rango en el que la rotura de fibras o la adhesión entre las fibras individuales no se produce, pero para obtener una fibra precursora de superficie más suave, 5 veces o menos es preferible, 4 veces o menos es más preferible y 3 veces o menos es aún más preferible. Además, en vista del aumento de la densidad de la fibra precursora obtenida, es preferible establecer la temperatura máxima del baño de estirado a 50°C o más, y 70°C o más es aún más preferible.

20 **[0066]** El agente de aceite mencionado anteriormente se imparte al hilo de las fibras en un estado inflado con agua después de lavarse con agua y estirarse. Los medios de impartición pueden seleccionarse y aplicarse adecuadamente para impartir de manera uniforme en el interior del hilo de las fibras, pero para conveniencia de la función del polímero termosensible tal como se ha mencionado anteriormente, es prácticamente preferible impartir el agente de aceite a una temperatura de 35°C o menos. El límite inferior de la temperatura es aproximadamente la temperatura de coagulación del medio líquido. Como medios de impartición concretos, la concentración del componente del agente de aceite se controla entre un 0,01 y un 10% en peso usando un medio de dispersión tal como agua, y se adoptan como medios de impartición para el hilo de la fibra en el estado hinchado con agua el procedimiento de inmersión, el procedimiento de pulverización, el procedimiento de contacto con rodillo, el procedimiento de engrase mediante guía o similares. En caso de que la concentración del componente del agente de aceite sea demasiado baja, el efecto de impedir la unión por fusión entre las fibras individuales de los hilos de fibra precursora disminuye. En caso de que la concentración del componente del agente de aceite sea demasiado alta, la viscosidad del agente de aceite es demasiado alta para disminuir la fluidez, y se hace imposible tratar de manera uniforme dentro del haz de fibras de la fibra precursora.

30 **[0067]** La cantidad de deposición del agente de aceite se controla de tal manera que la relación entre el componente del agente de aceite, excepto el medio líquido, y el peso en seco de las fibras precursoras es preferentemente del 0,1 al 5% en peso, más preferiblemente del 0,3 al 3% en peso, aún más preferiblemente del 0,5 al 2% en peso. Si la cantidad de deposición del agente de aceite es demasiado pequeña, se produce la unión por fusión entre las fibras individuales entre sí y puede disminuir la resistencia a la tracción de la fibra de carbono obtenida. Si la cantidad de deposición del agente de aceite es demasiado alta, el agente de aceite cubre entre las fibras individuales, y la penetración de oxígeno en el proceso de estabilización puede verse obstaculizada.

45 **[0068]** El hilo de la fibra impartido con el agente de aceite se debe secar rápidamente. El procedimiento de secado no está especialmente limitado, pero se aplican preferentemente medios de contacto directamente con una pluralidad de rodillos calientes. Puesto que es preferible que la temperatura de secado sea lo más alta posible en vista de la productividad, es preferible ajustarla alta en el rango en el que no se produce una unión por fusión entre las fibras individuales. Como temperatura de secado, concretamente, 120 a 220°C es preferible, 140 a 210°C es más preferible y 160 a 200°C es aún más preferible. Si la temperatura de secado es superior a 220°C, puede producirse adherencia entre las fibras individuales. Si la temperatura de secado es inferior a 120°C, el secado tarda mucho tiempo y puede no ser eficiente. Como tiempo de calentamiento de 5 a 120 segundos es preferible, de 10 a 90 segundos es más preferible, y de 15 a 60 segundos es aún más preferible. Si el tiempo de calentamiento es menos de 5 segundos, el efecto de secado y la densificación son bajos. Incluso si el tiempo de calentamiento es superior a 120 segundos, el efecto de secado y la densificación pueden saturar. Este tiempo está adecuadamente determinado en función de la temperatura de calentamiento o del sistema de calentamiento (por ejemplo, si se trata de un calentamiento por contacto o de un calentamiento sin contacto o similares), etc. En cuanto al sistema de calentamiento, se usan el sistema sin contacto tal como un bastidor o un sistema de calentamiento de infrarrojos, en el que el haz de fibras precursoras pasa a través del aire calentado mediante un calentador eléctrico o vapor, y el sistema por contacto, tal como un calentador de tipo placa o de un calentador de tipo tambor, pero el sistema de contacto es más preferible en vista de la eficiencia de la transferencia de calor.

**[0069]** Es preferible estirar más posteriormente el hilo de fibra seca en vapor a presión o con calor seco en vista de la densidad de la fibra precursora obtenida o para mejorar la productividad. La presión de vapor, la temperatura o la relación después del estirado puede seleccionarse adecuadamente en un rango en el que no se producen roturas de las fibras o la generación de pelusa.

5

**[0070]** La finura del filamento individual de la fibra precursora es preferentemente de 0,1 a 2,0 dtex, preferiblemente de 0,3 a 1,5 dtex, aún más preferiblemente de 0,5 a 1,2 dtex. Cuanto más fina es la finura de filamento individual, más ventajoso es para la mejora de resistencia a la tracción o módulo de la fibra de carbono obtenida, pero la productividad puede disminuir. Por lo tanto, es necesario seleccionar la fineza del filamento individual de la fibra precursora en consideración del equilibrio entre el rendimiento y el coste.

10

**[0071]** Y el número de fibras individuales que constituyen el hilo de fibra de la fibra precursora es, preferentemente, de 1000 a 96000, preferiblemente, de 12000 a 48000 y aún más preferiblemente, de 24000 a 48000. El número de fibras que constituyen un solo hilo de fibra de la fibra precursora significa el número de fibras individuales justo antes del tratamiento de estabilización. Cuando el número de fibras individuales es demasiado pequeño, la productividad puede disminuir. Cuando el número de fibras individuales es demasiado grande, puede producirse una estabilización irregular en el proceso de estabilización.

15

**[0072]** Mediante el procedimiento mencionado anteriormente, la fibra precursora producida se somete al tratamiento de estabilización para convertirla en una fibra estabilizada.

20

**[0073]** El tratamiento de estabilización, usualmente, se realiza bajo atmósfera que contiene oxígeno, preferentemente bajo atmósfera de aire, a una temperatura de 200 a 400°C, preferiblemente de 200 a 300°C. Es preferible realizar la estabilización a una temperatura más baja en 20 a 10°C que la temperatura a la que el hilo de la fibra inicia la rotura de la fibra por la acumulación de calor de reacción, en vista a la reducción de costes y a la mejora del rendimiento de la fibra de carbono obtenida. En cuanto al tiempo para el tratamiento de estabilización, en vista a la productividad y al rendimiento de la fibra de carbono obtenida, 10 y 100 minutos es preferible, y 30 a 60 minutos es más preferible. El tiempo del tratamiento de estabilización significa el tiempo total en el que el hilo de fibra permanece en el horno de estabilización. Cuando este tiempo es demasiado corto, la diferencia estructural entre la porción exterior oxidada y la porción interna insuficientemente oxidada de cada fibra individual llega a ser significativa en su conjunto, y el efecto de la presente invención se vuelve difícil de alcanzar. La relación de estirado del hilo de fibra en el proceso de tratamiento de estabilización es, preferentemente de 0,85 a 1,10, más preferiblemente de 0,88 a 1,06 y aún más preferiblemente de 0,92 a 1,02. Al aumentar esta relación de estirado, es posible aumentar el módulo de fibra de carbono en un mismo grado de tratamiento térmico.

25

30

35

**[0074]** Tras el proceso de estabilización, la fibra se transfiere a un proceso de carbonización en el que la fibra estabilizada obtenida se carboniza para convertirla en una fibra de carbono. También es preferible proporcionar un proceso de carbonización previa en el que, antes del proceso de carbonización, el hilo se estabiliza en una atmósfera inerte de 300 a 800°C, preferentemente, bajo atmósfera de nitrógeno o de argón. Es conveniente ajustar la relación de estirado en este proceso de carbonización previa, preferentemente de 0,90 a 1,25, preferiblemente de 1,00 a 1,20 y aún más preferiblemente de 1,05 a 1,15, con vistas a mejorar el rendimiento de la fibra de carbono obtenida.

40

**[0075]** El tratamiento de carbonización, usualmente, se realiza bajo una atmósfera inerte y a una temperatura de 1000°C o más, preferentemente, de 1000 a 2000°C. Su temperatura máxima es adecuadamente seleccionada y determinada en función de las características requeridas de la fibra de carbono deseada, pero si es demasiado baja, la resistencia a la tracción y el módulo de la fibra de carbono obtenida pueden disminuir. Es conveniente ajustar la relación de estirado en el proceso del tratamiento de carbonización, preferentemente de 0,95 a 1,05, preferiblemente de 0,97 a 1,02 y todavía preferentemente de 0,98 a 1,01, con vistas a mejorar el rendimiento de la fibra de carbono obtenida.

45

50

**[0076]** La fibra de carbono de la presente invención así obtenida tiene un coeficiente de variación del módulo de distribución del filamento individual medido mediante el procedimiento mencionado más adelante es del 10% o menos. El módulo de fibra de carbono depende en gran medida de la estructura del material interno, pero entre las fibras individuales, la estructura interna no es uniforme, y se produce una falta de uniformidad de la orientación de la estructura de grafito. Se estima que esta orientación se ve afectada por la tensión de la fibra en el proceso de estabilización y en el proceso de carbonización. Se entiende que la desigualdad entre las fibras individuales se produce en la reacción de oxidación o la reticulación intermolecular en el proceso de estabilización para provocar una desigualdad de la tensión entre las fibras individuales en el proceso de estabilización y en el proceso de carbonización, y provoca la irregularidad de la orientación. En la fibra de carbono de la presente invención, en comparación con las fibras de carbono convencionales, la unión por fusión entre las fibras individuales o la adhesión

55

60

en el hilo de la fibra precursora es poca y se evita la irregularidad de la orientación, tal como la mencionada anteriormente, y el módulo de distribución del filamento individual se estrecha. Cuando el coeficiente de variación del módulo de filamento de fibra de carbono es superior al 10%, baja la fiabilidad de la fibra de carbono reforzada con materiales compuestos obtenidos a partir de dicha fibra de carbono. Como coeficiente de variación del módulo del filamento individual, el 8% o menos es preferible y el 6% o menos es más preferible. Es preferible que el coeficiente de variación del módulo del filamento individual sea lo más bajo posible en vistas a la fiabilidad de la fibra de carbono reforzada con material compuesto, y el 0% es el más preferible, pero si es menos del 0,1%, su efecto se satura substancialmente y, en consecuencia, el 0,1% o más es un valor práctico. Es más preferible que el coeficiente de variación del módulo de filamento sea del 4% o más.

**[0077]** Además, en cuanto al valor medio del módulo del filamento individual de la fibra de carbono, 400 GPa o menos es preferible. Con el fin de obtener una fibra de carbono de un módulo promedio alto, se mencionan un procedimiento de carbonización a alta temperatura en el proceso de carbonización y un procedimiento de carbonización mientras se somete a un tratamiento de estirado, pero en el caso del tratamiento de carbonización a una temperatura máxima de 2000°C o más, una disminución de la resistencia a la compresión llega a ser significativa. El valor promedio del módulo del filamento individual de la fibra de carbono es, más preferiblemente, 360 GPa o menos, y aún más preferiblemente, 320 GPa o menos. Cuando el tratamiento de carbonización se lleva a cabo de tal manera que el módulo del filamento individual de la fibra de carbono estaría en el intervalo mencionado anteriormente, es posible evitar con eficacia tanto de la disminución de la resistencia a la compresión como la irregularidad del módulo del filamento individual de la fibra de carbono obtenida.

**[0078]** En caso de que se desee una fibra de carbono de alto módulo, después del tratamiento de carbonización, es posible llevar a cabo un tratamiento de grafitización. El tratamiento de grafitización, usualmente, se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte y a una temperatura de 2000 a 3000°C. Su temperatura máxima se selecciona adecuadamente y se determina de acuerdo con las características requeridas de la fibra de carbono deseada. La relación de estirado en el proceso de tratamiento de grafitización se puede seleccionar apropiadamente en un rango en el que no se produce una caída en la calidad por la generación de pelusa, de acuerdo con las características requeridas de la fibra de carbono deseada.

**[0079]** Al llevar a cabo un tratamiento de superficie en la fibra de carbono obtenida, es posible aumentar la fuerza de adhesión con la matriz cuando se convierte en un material compuesto. Como procedimiento de tratamiento superficial, se puede adoptar un tratamiento de una fase líquida o gaseosa, pero cuando se consideran la productividad y la desigualdad de la calidad es preferible adoptar un tratamiento de fase líquida, especialmente tratamiento electrolítico (tratamiento de oxidación del ánodo).

**[0080]** Como electrolito utilizado en el tratamiento electrolítico, se pueden utilizar ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, álcalis tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de amonio tetraetil o solución acuosa que contiene sales de los mismos. Entre ellos, una solución acuosa que contiene iones de amonio es muy preferible. En concreto, por ejemplo, puede utilizarse preferentemente solución acuosa que contiene nitrato de amonio, sulfato de amonio, persulfato de amonio, cloruro de amonio, bromuro de amonio, fosfato dihidrógeno de amonio, fosfato de amonio dibásico, bicarbonato de amonio, carbonato de amonio o mezclas de los mismos.

**[0081]** En el tratamiento electrolítico, la cantidad de energía eléctrica que se carga a la fibra de carbono varía de acuerdo con la fibra de carbono utilizada, por ejemplo, cuanto mayor sea el grado de carbonización de la fibra de carbono, mayor es la cantidad de energía eléctrica a cargar que es necesaria. En general, es preferible controlar la cantidad de energía eléctrica, de manera que una concentración de oxígeno en la superficie O/C y una concentración de nitrógeno en la superficie N/C de fibra de carbono medida por el procedimiento de espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (ESCA) estaría en el rango de 0,05 a 0,40 y 0,02 a 0,30, respectivamente, en vista de mejorar las características de adherencia. Al satisfacer estas condiciones, la adherencia entre la fibra de carbono y la matriz se convierte en un nivel adecuado cuando se convierte en un material compuesto. En consecuencia, un defecto de la adherencia entre la fibra de carbono y la matriz es que se vuelve demasiado fuerte y provoca una ruptura muy frágil al disminuir la resistencia a la tracción del material compuesto en el sentido longitudinal o un defecto que, a pesar de que la resistencia a la tracción del material compuesto en la dirección longitudinal es alta, la adherencia entre la fibra de carbono y la matriz es demasiado baja, y las características mecánicas no presentes en la dirección no longitudinal del material compuesto, se puede prevenir, y se realiza un material compuesto que tiene la característica de un buen equilibrio en las direcciones longitudinal y no longitudinal.

**[0082]** La fibra de carbono obtenida, además, como se requiere, está sometida a un tratamiento de dimensionado. Como agente de dimensionado, es preferible un agente de dimensionado compatible con la matriz, y se selecciona junto con la matriz y se usa.

5 **[0083]** La fibra de carbono así obtenida puede ser moldeada como un material compuesto después del recubrimiento, o después de convertirse en una preforma, tal como tela tejida, también puede ser moldeado en un material compuesto mediante un procedimiento de colocación manual, procedimiento de pultrusión, procedimiento de moldeado de transferencia de resina o similares. Y también puede ser moldeado en un material compuesto mediante el procedimiento de enrollado de filamento o mediante moldeado por inyección después de convertirse en fibra picada o fibra molida.

10 **[0084]** Los materiales compuestos en los que se usa la fibra de carbono obtenida mediante la presente invención, preferentemente se puede utilizarse para aplicaciones de deportes tales como palos de golf o cañas de pescar, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones de elementos estructurales coches tales como el casco o el eje propulsor, aplicaciones relacionadas con la energía como volante y el tanque de GNC.

#### 15 Ejemplos

**[0085]** A continuación, la presente invención se explica de manera más concreta con referencia a los ejemplos. Los ejemplos 3 a 10 no ilustran la invención de la reivindicación 1 adjunta.

20 **[0086]** En esos ejemplos, cada una de las características fueron calculadas de acuerdo con el siguiente procedimiento. Además, como viscosidad cinemática se usaron los valores de catálogo de los compuestos de silicona de marcadores de compuestos de silicona.

<Medición de la diferencia del período de oscilación de las partículas finas de líquido mediante el procedimiento de oscilación libre amortiguada de péndulo de cuerpo rígido>

25 **[0087]** El período oscilación se mide mediante el probador propiedades físicas de tipo de péndulo de cuerpo rígido RPT-3000 producido por A&D Co., de acuerdo con el procedimiento de oscilación amortiguada libre del péndulo de cuerpo rígido. Las partículas finas de líquido utilizadas para la medición pueden utilizarse tal como son en caso de que no estén mezcladas con el medio de dispersión, pero en el caso en el que se mezclen con el medio de dispersión para formar un líquido emulsionado, aproximadamente 1 g del líquido emulsionado se coloca en un contenedor de aluminio que tiene un diámetro de unos 60 mm y una altura de unos 20 mm y se seca a 40°C durante 10 horas. A continuación, sobre un sustrato de recubrimiento hecho de placa de acero chapada con zinc de 5 cm de longitud, 2 cm de ancho y un espesor de 0,5 mm (STP-012 producido por A&D Co.), las partículas finas de líquido fueron revestidas en toda su superficie en la dirección de la anchura del sustrato, de manera que el grosor era de 30  $\mu\text{m}$  para preparar una placa recubierta. Después del recubrimiento, la placa recubierta se colocó rápidamente en el probador para iniciar la medición. El probador se ajustó a 30°C de antemano, y después se colocaron la placa recubierta y el péndulo, calentándolos a 300°C a una velocidad de 10°C/min. Durante la medición, el ciclo se midió de forma continua en intervalos de 7 segundos, y a partir de los valores del ciclo a 30°C, 200°C y 300°C, se calcularon una diferencia de períodos de oscilación entre 30°C y 200°C o entre 30°C y 300°C, respectivamente. La medición se repitió siete veces, respectivamente, quitando los valores máximo y mínimo de la diferencia del período de oscilación, y el promedio de cinco veces se toma como el valor de la diferencia del período oscilación. El siguiente se utiliza como péndulo.

45 Borde utilizado: borde en forma de cuchilla (RBE-160 producido por A&D Co.)

Peso del péndulo/momento de inercia: 15g/690g-cm (FRB-100 producido por A&D Co.).

<Medición de la diferencia del período de oscilación T del compuesto de silicona mediante el procedimiento de oscilación libre amortiguada del péndulo de cuerpo rígido>

50 **[0088]** Un período de oscilación se midió de acuerdo con el procedimiento de oscilación amortiguada libre de péndulo de cuerpo rígido usando el probador de propiedades físicas del tipo de péndulo de cuerpo rígido RPT-3000 producido por A&D Co. El compuesto de silicona utilizado para la medición puede ser utilizado como es en caso de que se encuentre en una condición no mezclada con el medio líquido, pero en el caso de que se mezcle con el medio líquido para formar una solución o un líquido emulsionado, aproximadamente 1 g de la solución o emulsión líquida se coloca en un contenedor de aluminio de un diámetro de unos 60 mm, una altura de unos 20 mm, y se seca a 40°C durante 10 horas. A continuación, en el mismo sustrato de recubrimiento que se mencionó anteriormente, la muestra seca está revestida en toda su superficie en la dirección de la anchura del sustrato, de manera que el espesor será de 20 a 30  $\mu\text{m}$  para preparar una placa recubierta. Después del recubrimiento, la placa recubierta se coloca rápidamente en el probador para iniciar la medición. El probador se ajusta a 30°C de antemano, y después se colocan la placa recubierta y el péndulo, se calientan a 180°C a una velocidad de 50°C/min y se



5 mantienen a 180°C durante 20 minutos. Durante la medición, el ciclo se mide continuamente en intervalos de 7 segundos, y desde el valor del ciclo a 30°C y el valor del ciclo después de mantenerse a 180°C durante 20 minutos, se calcula la diferencia del período de oscilación T entre 30°C y 180°C. La medición se repitió siete veces, respectivamente, los valores máximo y mínimo se retiraron, y el promedio de las 5 veces se toma como valor de la diferencia del período de oscilación T. El mismo que el anterior se utilizó como péndulo.

**[0089]** La diferencia del período de oscilación T se determina mediante la siguiente ecuación.

**[0090]**  $T = T_{30} - T_{180}$

T30: el período de oscilación (segundos) a 30°C

T180: el período de oscilación (segundos) después del tratamiento térmico a 180°C durante 20 minutos

15 <Medición del diámetro de las partículas hidrodinámicas de las partículas finas de líquido o del compuesto de base>

**[0091]** De acuerdo con el procedimiento de dispersión de luz dinámica, un diámetro medio de partícula se mide utilizando FPAR-1000 realizado por Otsuka Electronics Co. La temperatura de medición es de 25°C, y se utiliza una sonda de tipo de solución diluida como sonda. Las partículas finas de líquido o compuesto de base se diluyen con un medio de dispersión similar a la muestra, de modo que su contenido será del 0,01% en peso. El procedimiento de acumulación se utiliza para analizar, y el diámetro promedio de la partícula acumulado se toma como el diámetro de las partículas hidrodinámicas.

<Medición del coeficiente de variación del módulo de filamento individual de la fibra de carbono>

25

**[0092]** El módulo del filamento individual de la fibra de carbono se determina de la siguiente manera según JIS R7601 (1986). Es decir, en primer lugar, un haz de fibras de carbono de una longitud de 20 cm aproximadamente se divide de manera igual en 4 haces y 50 fibras individuales se toman como muestras de los 4 haces en orden. En este momento, la toma de muestras se lleva a cabo igualmente en todos los haces. La fibra individual de muestra se fija a un sustrato de papel con orificios con un adhesivo. El papel de sustrato sobre el que se fija la fibra individual se coloca en un medidor de tensión y se somete a una prueba de tracción a una longitud de 25 mm de la muestra, 1 mm/min de velocidad de tensión y en una serie de muestras de fibra individual 50. El módulo se define mediante la siguiente ecuación.

30

35 **[0093]** Módulo = (Fuerza medida)/(área en sección transversal de la fibra individual × elongación medida)

En cuanto al área de la sección transversal de la fibra individual, el peso por unidad de longitud (g/m) del haz de fibras a medir se divide por la densidad (g/m<sup>3</sup>), y se divide también por el número de filamentos para determinar el área en sección transversal de la fibra individual. La densidad se midió según el procedimiento de Arquímedes con o-dicloroetileno como líquido de gravedad específica. Con los 50 valores del módulo así medidos, el coeficiente de variación se determina mediante la siguiente ecuación.

40

**[0094]** Coeficiente de variación (%) = (desviación estándar de módulo)/(valor promedio del módulo) × 100

45 Y la fuerza a la tracción del hilo y módulo de tracción de la fibra de carbono se miden de la siguiente manera. Un haz de fibras de carbono se impregna con una composición de resina epoxi de la siguiente composición y se cura a una temperatura de 130°C durante 35 minutos para obtener un hilo. Las pruebas de tracción se llevan a cabo para los respectivos seis hilos sobre la base de JIS R7601 (1986), y las resistencias y los módulos obtenidos por las pruebas respectivas son promediados y se toman como la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad de la fibra de carbono.

50

\* composición de la resina

**[0095]**

· 3,4-epoxi ciclohexil metilo 3,4-epoxi ciclohexil carboxilato (ERL-4221 producido por Union Carbide Corp.) 3,4-epoxi ciclohexilo	100 partes en peso
· amina monoetil de trifluoruro de boro (producido por Stella Chemifa Corp.)	3 partes en peso
· acetona (producida por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)	4 partes en peso

55

## Ejemplo 1

**[0096]** Se prepara un agente de aceite de fibra de carbono precursora prescrito a continuación.

5 **[0097]**

silicona modificada con amino	66 partes en peso
silicona modificada con epoxi alicíclico	28 partes en peso
silicona modificada con óxido de alquileno	5 partes en peso
tensioactivo no iónico	30 partes en peso
agua	4.000 partes en peso

10 Como silicona modificada con amino, se utilizó un compuesto de silicona obtenido mediante la sustitución de una parte de la cadena lateral de silicona de dimetilo con el grupo amino que se muestra en la fórmula química<sup>1</sup> que se menciona más adelante. La silicona modifica con amino tenían un equivalente amino de 2000 mol/g, y una viscosidad cinemática a 25°C de 1000 cSt. Como silicona modificada con epoxi alicíclico, se utilizó un compuesto de silicona obtenido mediante la sustitución de una parte de la cadena lateral de una silicona de dimetilo con un grupo epoxi alicíclico que se muestra en la fórmula química 2 que se menciona más adelante. La silicona modifica con epoxi alicíclico tenía un equivalente epoxi de 6000 mol/g, y una viscosidad cinemática a 25°C de 6000 cSt. Como silicona modificada con óxido de alquileno, se utilizó un compuesto de silicona obtenido mediante la sustitución de una parte de la cadena lateral de silicona de dimetilo con el grupo de óxido de polietileno que se muestra en la fórmula química 3 que se menciona más adelante. La silicona modificada con óxido de alquileno tenía una proporción de porción de óxido de alquileno respecto al peso total del 50% en peso y una viscosidad cinemática a 25°C de 300 cSt. Como tensioactivo no iónico, se utilizó polioxietileno fenil alquil éter.

20 **[0098]** Un líquido emulsionado se preparó añadiendo los tres tipos mencionados anteriormente de compuesto de silicona, tensioactivo y agua, y mediante el uso de un mezclador y homogeneizador Homo. Para este líquido emulsionado, un líquido emulsionado KM902 (producido por Shin-Etsu Chemical Co.) que consta de silicona de dimetilo en 10 partes en peso (la viscosidad cinemática a 150°C es de 90 000 cSt), tensioactivo no iónico en 1,2 partes en peso, el agua en 8,8 partes en peso se añadieron y se agitó para obtener un agente de aceite. El diámetro de las partículas hidrodinámicas de KM902 fue, como resultado de la medición mediante un instrumento de medición de distribución del tamaño de partículas, 0,6 µm. Y la diferencia del período oscilación del péndulo entre 30°C y 200°C, medida por el procedimiento de oscilación amortiguada libre de péndulo de cuerpo rígido, fue de 0,02, y la misma diferencia del período oscilación del péndulo entre 30°C y 300°C fue de 0,02.

30 **[0099]** Un copolímero que consiste en acrilonitrilo 99,5% molar y ácido itacónico 0,5% molar se obtuvo mediante una polimerización de solución en solvente de dimetilsulfóxido para obtener un fluido de hilatura de una concentración del 22% en peso. Después de la polimerización, se introdujo gas amoniaco para ajustar el pH a 8,5 para neutralizar el ácido itacónico e introducir grupos de amonio en el componente de polímero para mejorar la propiedad hidrofílica del fluido de hilatura. El fluido de hilatura obtenido fue extrudido una vez en el aire a través de una hilera que tiene 4.000 orificios de 0,15 mm de diámetro a una temperatura de 40°C y después de permitir el paso por un espacio de unos 4 mm de distancia, se coaguló mediante hilado semi-húmedo en el que el extrudido se introduce en un baño de coagulación que consiste en un 35% en peso de solución acuosa de sulfóxido de dimetilo controlada a una temperatura de 3°C. Después de lavar la fibra coagulada obtenida con agua, se estiró tres veces en agua caliente a 70°C, y se pasó otra vez por un baño de aceite constituido por el agente de aceite preparado anteriormente, el agente de aceite fue impartido mediante un procedimiento de inmersión de laminación. Además, utilizando un rodillo caliente a 180°C, se realizó un tratamiento de secado de tiempo de contacto de 40 segundos. Al estirar la fibra seca obtenida en un vapor a presión de 0,4 MPa, se ajustó la relación de estirado total en la producción de toda la fibra en 14 veces, y se obtuvo un hilo de fibra precursora de un filamento individual con una fineza de 0,7 dtex y una serie de fibras individuales 4000. La cantidad depositada en el componente puro del agente de aceite de la fibra precursora obtenida fue del 1,0% en peso.

40 **[0100]** Después de reunir 6 hilos de la fibra precursora obtenida para hacer el número de fibras individuales en 24.000 fibras, se convirtió en una fibra estabilizada mediante calentamiento en aire de 240 a 280°C. El tiempo para el tratamiento de estabilización fue de 40 minutos y la relación de estiramiento en el tratamiento de estabilización fue controlada a 1,00.

50 **[0101]** Además, después esta fibra estabilizada fue sometida a un tratamiento de carbonización previa mediante

calentamiento a 300-800°C en atmósfera de nitrógeno, se sometió a un tratamiento de carbonización por calor en atmósfera de nitrógeno a la temperatura máxima de 1500°C. La relación de estiramiento en el proceso de tratamiento de carbonización previa fue de 1,10 y la relación de estiramiento en el proceso de tratamiento de carbonización fue de 0,97. Además, la fibra obtenida mediante el tratamiento de carbonización fue sometida a un

5

10 [Ejemplo comparativo 1]

**[0102]** Una fibra de carbono se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto sin utilizar KM902 utilizado en el ejemplo 1. Como resultado, muchas pelusas se generaron en el proceso de carbonización previa. La resistencia a la tracción de la fibra de carbono obtenida fue de 6,1 GPa y el módulo de elasticidad fue de 320 GPa.

15

[Ejemplo 2]

**[0103]** Una fibra de carbono se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto con el agente de aceite prescrito a continuación en lugar del agente de aceite para el precursor de la fibra de carbono utilizado en el ejemplo 1.

20

**[0104]**

silicona modificada con amino	100 partes en peso
tensioactivo no iónico	30 partes en peso
agua	4.000 partes por peso

25

Como silicona modificada con amino, se utilizó el compuesto de silicona en el que parte de la cadena lateral de silicona de dimetilo es sustituida con el grupo amino se muestra en la fórmula química 1 se menciona posteriormente. La silicona modificada con amino tenía un equivalente amino de 2000 mol/g, y una viscosidad cinemática a 25°C de 3500 cSt. Un líquido emulsionado se preparó mediante la adición de la silicona ante mencionada, tensioactivo y agua, y utilizando un mezclador y homogeneizador Homo. A este líquido emulsionado,

30

se añadió KM902 (producido por Shin-Etsu Chemical Co.) y se agitó para obtener un agente de aceite.

**[0105]** En la producción de fibra de carbono, no se observó una generación notable de pelusas o roturas de la fibra de carbono que afecten a la eficiencia de la operación. La resistencia a la tracción de la fibra de carbono de buena calidad obtenida fue de 6,4 GPa, y el módulo de elasticidad fue de 320 GPa.

35

[Comparativo ejemplo 2]

**[0106]** Una fibra de carbono se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto sin utilizar KM902 utilizado en el ejemplo 2. Como resultado, se generaron muchas pelusas en el proceso de carbonización previa y no se pudo obtener fibra de carbono de buena calidad.

40

[Ejemplo 3]

**[0107]** Se preparó un agente de aceite para fibra precursora de la fibra de carbono que se prescribe a continuación.

45

**[0108]**

compuesta de base	
silicona modificada con amino	50 partes en peso
silicona modificada con epoxi alicíclico	25 partes en peso
silicona modificada con óxido de alquileno	25 partes en peso
tensioactivo no iónico	30 partes en peso
polímero termosensible	

copolímero basado en N-isopropil acrilamida	0,5 partes en peso
agua	4.000 partes por peso

5 Como silicona modificada con amino, se utilizó un compuesto de silicona en el que una parte de la cadena lateral de silicona de dimetilo está sustituida con el grupo amino que se muestra en la fórmula química 1 que se menciona más adelante. La silicona modificado con amino tiene un equivalente amino de 2000 mol/g, y una viscosidad cinemática a 25°C de 1000 cSt. Como silicona modificada con epoxi alicíclico, se utilizó un compuesto de silicona obtenido mediante la sustitución de una parte de la cadena lateral de una silicona de dimetilo con un grupo de epoxi alicíclico se muestra en la fórmula química 2 que se menciona más adelante. La silicona modificada con epoxi alicíclico tenía un equivalente epoxi de 6000 mol/g, y una viscosidad cinemática a 25°C de 6000 cSt. Como silicona modificada con óxido de alquileno, se utilizó un compuesto de silicona obtenido mediante la sustitución de una parte de la cadena lateral de silicona de dimetilo con el grupo de óxido de polietileno que se muestra en la fórmula química 3 que se menciona más adelante. La silicona modificada con óxido de alquileno tenía una proporción de la porción de óxido de alquileno en peso total del 50% en peso y una viscosidad cinemática a 25°C de 300 cSt. Como tensioactivo no iónico, se utilizó un aditivo de óxido de etileno (en adelante, abreviado como EO) (mezcla de aditivos del mismo peso con moles añadidos de 10, 8 y 6) de nonilfenol. Como copolímero basado en N-isopropil acrilamida se utilizó 10 copolímero de N-isopropil acrilamida 97% molar y N, N-dimetil amino propil acrilamida 3% molar. 15

20 **[0109]** Los mencionados tres tipos de compuesto de silicona y el tensioactivo se agitaron con un propulsor a 25°C y 3500 partes en peso de agua a 25°C se añadieron lentamente. Por otra parte, copolímero basado en de N-isopropil acrilamida fue agregado a 500 partes en peso de agua a 25°C y se agitó hasta que se disolvió, y la solución se añadió al líquido emulsionado consistente en el mencionado compuesto de silicona, el tensioactivo y el agua.

**[0110]** El diámetro promedio de las partículas del agente de aceite obtenido fue de 0,2 µm, como resultado de la medición mediante un instrumento de medición de distribución de tamaños de partículas.

25 **[0111]** Este agente de aceite fue impartido a una fibra basada en poliacrilonitrilo (0,7 dtex, 3000 filamentos) a 25°C mediante el procedimiento de inmersión de laminado, y sucesivamente se secó a 170°C durante 30 segundos. Después de eso, a través de un estirado con vapor de una relación de estirado 5, se obtuvo un haz de fibras precursoras de fibra de carbono.

30 **[0112]** 8 haces de este haz de fibras precursoras para la fibra de carbono se unieron en un número de fibras individuales de 24000 y, a continuación, a través de un proceso de estabilización a 250°C con una relación de estiramiento de 1,00, un proceso de carbonización previa a 650°C con una relación de estiramiento de 1,10 y un proceso de carbonización a 1450°C con una relación de estiramiento de 1,00, se obtuvo un haz de fibra de carbono. Durante estos procesos, no se observó una generación notable pelusas o roturas de la fibra de carbono que afecten a la eficiencia de la operación. La resistencia a la tracción de la fibra de carbono de buena calidad obtenido tenía fue de 7,1 GPa, y el módulo de elasticidad fue de 350 GPa. 35

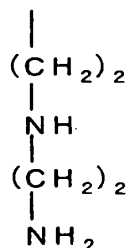
[Comparativo ejemplo 3]

40 **[0113]** El mismo procedimiento del Ejemplo 3 se llevó a cabo, excepto sin utilizar el polímero termosensible utilizado en el ejemplo 3. Como resultado, se generaron muchas pelusas en el proceso de carbonización previa y no se pudo obtener una fibra de carbono que tuviera una buena calidad.

45 **[0114]** [Ejemplo 4 a 9, ejemplo comparativo 4 a 8] Se prepararon los agentes de aceite de silicona que tienen las relaciones de composición que se muestran en la Tabla 1 y se midieron las diferencias del período de oscilación T. Como compuestos de silicona utilizados para la preparación de los agentes de aceite, se utilizaron 3 tipos de compuestos de silicona, en los que del lado de la cadena de dimetil silicona tenía un grupo metilo en su terminal se sustituye por el grupo amino que se muestra en la fórmula química 1, a continuación, por el grupo de epoxi alicíclico que se muestra en la fórmula química 2 a continuación o por el grupo de óxido de polietileno que se muestra en la fórmula química 3 a continuación, respectivamente. La cantidad de modificación de la silicona modificada con amino fue del 1,0% en peso. La cantidad de modificación de la silicona modificada con epoxi fue del 1,0% en peso. La cantidad de modificación de la silicona modificada con óxido de alquileno fue del 50% en peso. Para el total de 100 partes en peso de los mencionados tres tipos de compuesto de silicona, fueron agregadas 30 partes en peso de un tensioactivo no iónico y agua, y mediante el uso de un mezclador y homogeneizador Homo, se prepararon agentes 50 de aceite de silicona que tienen un 30% en peso de componente puro y proporcionaron a las mediciones mencionadas anteriormente. 55

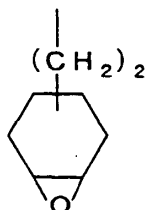
**[0115]**

[Fórmula química 1] 1]



[0116]

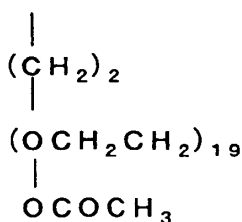
[Fórmula química 2] 2]



5

10 [0117]

[Fórmula química 3] 3]



[0118] Un copolímero que consiste en acrilonitrilo 99,5% molar y ácido itacónico 0,5% molar se obtuvo mediante una polimerización de solución en solvente de dimetilsulfóxido para obtener un fluido de hilatura con una concentración del 22% en peso. Después de la polimerización, se introdujo gas amoníaco para ajustar el pH a 8,5, y neutralizar el ácido itacónico para introducir el grupo de amonio en el componente de polímero para mejorar la propiedad hidrofílica del fluido de hilatura. El fluido de hilatura obtenido fue extrudido una vez en el aire a través de una hilera con 4.000 orificios de diámetro 0,15 mm a una temperatura de 40°C y después se dejó pasar a través de un espacio de unos 4 mm de distancia, se coaguló mediante hilado semi-húmedo en el que el extruido se introdujo en un baño de coagulación que consiste en una solución acuosa de sulfóxido de dimetilo 35% en peso controlada a una temperatura de 3°C. Después de lavar la fibra coagulada obtenida con agua, se estiró tres veces en agua caliente a 70°C, y se pasó otra vez por un baño de aceite que consistió en el agente de aceite preparado anteriormente, y el agente de aceite se impartió. La concentración en el baño de aceite se ajustó al 2,0% en peso de componente puro mediante dilución con agua. Además, utilizando un rodillo caliente a 180°C, se llevó a cabo un tratamiento de secado de tiempo de contacto de 40 segundos. Al estirar la fibra seca obtenida en un vapor a presión de 0,4 MPa-G, se ajustó la relación de estiramiento total en toda la producción de la fibra en 14 veces, y se obtuvo un hilo de fibra precursora de un filamento individual con una fineza de 0,7 dtex y un número de fibras individuales de 24.000. La cantidad depositada en el componente puro del agente de aceite de la fibra precursora obtenida fue

del 1,0% en peso.

5 **[0119]** La fibra precursora obtenida se convirtió en una fibra estabilizada por calentamiento en aire de 240 a 280°C. El tiempo para el tratamiento de estabilización fue de 40 minutos, y la relación de estiramiento en el proceso de estabilización se realizó en dos relaciones de 0,90 y 1,00.

10 **[0120]** Además, después de someter esta fibra estabilizada a un tratamiento de carbonización previa por calentamiento a 300-800°C bajo una atmósfera inerte, se sometió a un tratamiento de carbonización por calor en atmósfera inerte a la temperatura máxima de 1500°C. Las relaciones de estiramiento en el proceso de tratamiento de carbonización previa fueron, para la fibra de su relación de estiramiento en el proceso de estabilización 0,90, 1,00 y, de 1,00, 1,10. Las relaciones de estiramiento en el proceso de tratamiento de carbonización fueron, para la fibra de su relación de estirado en el proceso de estabilización fue de 0, 90, 0,97 y, de 1,00, 1,00. Además, la fibra carbonizada obtenida se sometió a un tratamiento de oxidación del ánodo en una solución sulfúrica acuosa en 10 Coulomb/g-CF. La resistencia y el módulo del filamento individual de la fibra de carbono obtenida fueron medidos y para el módulo del filamento individual, se determinaron su valor promedio y su coeficiente de variación. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

20 **[0121]** Sin embargo, los hilos de fibra estabilizada tratados mediante la relación de estiramiento de estabilización 1,00 en los ejemplos comparativos 5 a 8 eran imposibles de procesar por la relación de estiramiento de carbonización previa 1,10, debido a las roturas de las fibras, y se detuvo la producción. Además, los hilos de la fibra de carbono de los ejemplos comparativos generaron muchas pelusas.

[Ejemplo 10]

25 **[0122]** Se preparó un agente de aceite de la misma manera que en el Ejemplo 7, salvo la adición de más de un polímero termosensible. El copolímero basado en isopropil acrilamida N, utilizado en el ejemplo 3, sea añadió a un polímero termosensible en 0,5 partes en peso en 500 partes en peso de agua a 25°C y se agitó a 25°C hasta que se disolvió, y luego se agregaron 400 partes en peso del líquido emulsionado de la composición del mismo agente de aceite que el ejemplo 7, que es un 30% en peso de componente puro. El agente de aceite obtenido fue utilizado por dilución en agua al 2,0% en peso de componente puro. Una fibra de carbono se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto cambiando el agente de aceite. Se adoptaron la condición de relación de estirado en el proceso de estabilización de 1,00, la relación de estirado en el proceso de carbonización previa de 1,10 y la relación de estirado en el proceso de carbonización 1,00. Como resultado, tal como se muestra en la Tabla 2, se obtuvo, un buen resultado de manera que la resistencia de la fibra de carbono fue de 7,2 GPa y el coeficiente de variación del módulo del filamento individual fue del 7%.

[Ejemplo 11]

40 **[0123]** Se preparó un agente de aceite de la misma manera que en el Ejemplo 7, salvo la adición de unas partículas finas de líquido. Una emulsión SM8701EX líquida (producida por Dow Corning Toray Co.) que consiste en silicona de dimetilo 10 partes en peso (viscosidad cinemática a 150°C es de 180000 cSt), tensioactivo no iónico 2,3 partes en peso, agua 26 partes en peso fueron introducidos en 400 partes en peso de la emulsión líquida igual que en el ejemplo 7, que es un 30% en peso en composición de agente de aceite puro y se agita para obtener un agente de aceite. El diámetro de las partículas hidrodinámicas de SM8701EX fue de 0,2 µm, como resultado de la medición del tamaño mediante un instrumento de medición de distribución de partículas. Además, la diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 200°C, medida mediante el procedimiento de oscilación amortiguada libre de del péndulo de cuerpo rígido fue de 0,02, la misma diferencia del período de oscilación del péndulo entre 30°C y 300°C fue de 0,04. El agente de aceite obtenido fue utilizado por dilución con agua al 2,0% en peso de componente puro. Una fibra de carbono se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por el cambio del agente de aceite. Como resultado de ello, tal como se muestra en la Tabla 2, se obtuvo un buen resultado, de manera que la resistencia de la fibra de carbono fue de 7,2 GPa y el coeficiente de variación del módulo del filamento individual fue del 7%.

[Ejemplo 12]

55 **[0124]** Se preparó un agente de aceite de la misma manera que en el Ejemplo 7, salvo la adición de un polímero termosensible y una spartículas finas de líquido adicionales. El copolímero basado en N-isopropil acrilamida, que se utilizó en el ejemplo 3, un polímero termosensible en 0,5 partes en peso fue introducido en 500 partes en peso de agua a 25°C y se agitó a 25°C hasta que se disolvió, y luego se agregó a 400 partes en peso de líquido emulsionado de la composición del mismo agente de aceite que el ejemplo 7, que es del 30% en peso de componente puro. Además, un líquido emulsionado (SM8701EX producido por Dow Corning Toray Co.) que consiste en 10 partes en

peso de dimetil silicona (viscosidad cinemática a 150°C es 180000 cSt), 2,3 partes en peso de tensioactivo no iónico, 26 partes en peso de agua fue añadidas para obtener un agente de aceite. El agente de aceite obtenido fue utilizado por dilución con agua al 2,0% en peso de componente puro. Se obtuvo una fibra de carbono de la misma manera que en el Ejemplo 10, excepto por el cambio del agente de aceite. Como resultado de ello, tal como se muestra en la

5 Tabla 2, se obtuvo un buen resultado de manera que la resistencia de la fibra de carbono fue de 7,3 GPa y el coeficiente de variación del módulo del filamento individual fue del 6%.

[0125]

[Tabla 1]

10

	Composición del agente de aceite						Características del agente de aceite	
	Silicona modificada con amino		Silicona modificada con epoxi alicíclico		Silicona modificada con óxido de etileno		Promedio de viscosidad cinemática (cSt)	Diferencia del período de oscilación (s)
	Viscosidad (cSt)	partes en peso	Viscosidad (cSt)	partes en peso	Viscosidad (cSt)	partes en peso		
Ejemplo 4	400	43	10000	5	150	52	750	0.10
Ejemplo 5	1000	59	4500	7	300	34	1007	0.34
Ejemplo 6	1000	67	3000	19	300	14	1282	0.11
Ejemplo 7	1000	71	6000	8	300	21	1253	0.08
Ejemplo 8	400	71	6000	8	300	21	827	0.07
Ejemplo 9	1000	82	2000	3	300	15	925	0.38
Ejemplo comparativo 4	2000	66	10000	28	300	5	4135	0.15
Ejemplo comparativo 5	5000	55	5000	40	300	5	4765	0.04
Ejemplo comparativo 6	1000	40	6000	40	300	20	2860	0.02
Ejemplo comparativo 7	1000	40	2000	40	300	20	1260	0.01
Ejemplo comparativo 8	3500	100	-	0	-	0	3500	0.42

[0126]

[Tabla 2]

	Relación de estirado en el proceso de estabilización	Relación de estirado en el proceso de pre-carbonización	Relación de estirado en el proceso de carbonización	Resistencia de la fibra de carbono (GPa)	Valor promedio del módulo de fibra única (GPa)	Coefficiente de variación del módulo de filamento único (%)
Ejemplo 4	0.90	1.00	0.97	6.2	309	8
	1.00	1.10	1.00	6.9	337	9
Ejemplo 5	0.90	1.00	0.97	6.6	312	6
	1.00	1.10	1.00	7.1	340	8
Ejemplo 6	0.90	1.00	0.97	6.2	313	6
	1.00	1.10	1.00	7.0	340	8
Ejemplo 7	0.90	1.00	0.97	6.6	312	6
	1.00	1.10	1.00	7.1	340	8
Ejemplo 8	0.90	1.00	0.97	6.6	313	5
	1.00	1.10	1.00	7.1	339	7
Ejemplo 9	0.90	1.00	0.97	6.6	311	8
	1.00	1.10	1.00	6.8	339	9
Ejemplo comparativo 4	0.90	1.00	0.97	6.1	311	11
	1.00	1.10	1.00	7.1	337	11
Ejemplo comparativo 5	0.90	1.00	0.97	5.9	308	13
	1.00	1.10	1.00	x	x	x
Ejemplo comparativo 6	0.90	1.00	0.97	5.4	308	14
	1.00	1.10	1.00	x	x	x
Ejemplo comparativo 7	0.90	1.00	0.97	5.3	310	12
	1.00	1.10	1.00	x	x	x
Ejemplo comparativo 8	0.90	1.00	0.97	5.2	306	14
	1.00	1.10	1.00	x	x	x
Ejemplo 10	1.00	1.10	1.00	7.2	340	7
Ejemplo 11	1.00	1.10	1.00	7.2	340	7
Ejemplo 12	1.00	1.10	1.00	7.3	340	6

5

[Aplicación industrial]

10 [0127] Al utilizar el agente de aceite para la fibra de carbono precursora de la presente invención, es posible suprimir una estabilización desigual en el proceso de estabilización. Como resultado, incluso en caso de una densidad de hilos superior, mayor tensión, y mayor velocidad de condición de carbonización que en los casos convencionales, es posible producir una fibra de carbono que tenga una calidad estable sin roturas de fibras o pelusas, y, en consecuencia, es posible obtener una fibra de carbono de alta calidad y de calidad uniforme. Mediante



- el uso de esta fibra de carbono, es posible moldear un material compuesto con un alto rendimiento y una alta fiabilidad. Los materiales compuestos en los que se utiliza la fibra de carbono obtenida mediante la presente invención, se pueden utilizar preferentemente para aplicaciones de deportes tales como palos de golf o cañas de pescar, aplicaciones aeroespaciales, aplicaciones para elementos estructurales de coches tales como un casco y el eje propulsor y las aplicaciones relacionadas con la energía, tales como una volante y tanques de GNC.
- 5

## REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Agente de aceite para fibra precursora de fibra de carbono que contiene un compuesto de base que comprende un compuesto de silicona cuya viscosidad cinemática a 25°C es de 10 a 10.000 cSt y unas partículas finas de líquido que contienen un líquido cuya viscosidad cinemática a 150°C es de 15000 cSt o más.
- 2.** Agente de aceite de fibra precursora de fibra de carbono según la reivindicación 1, en el que el líquido de las partículas finas de líquido es un aceite de silicona.
- 10 **3.** Agente de aceite de fibra precursora de fibra de carbono según la reivindicación 1, en el que la diferencia del período de oscilación de péndulo de las partículas finas de líquido entre 30°C y 200°C, medida mediante el procedimiento de oscilación amortiguada libre de péndulo de cuerpo rígido, es de 0,1 segundos o menos.
- 15 **4.** Agente de aceite de fibra precursora de fibra de carbono según la reivindicación 1, en el que un diámetro de las partículas hidrodinámicas de las partículas finas de líquido es de 0,05 a 5 µm.
- 5.** Agente de aceite de fibra precursora de fibra de carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene un polímero termosensible.
- 20 **6.** Agente de aceite de fibra precursora de fibra de carbono según la reivindicación 5, en el que el polímero termosensible es un polímero que contiene al menos un monómero seleccionado entre N-isopropil acrilamida y dimetil aminoetil metacrilato como componente monómero.
- 25 **7.** Agente de aceite de fibra precursora de fibra de carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene un compuesto de silicona como compuesto de base, cuya viscosidad cinemática promedio a 25°C es de 10 a 1500 cSt, y una diferencia del período de oscilación del péndulo de dicho compuesto de silicona entre 30°C y 180°C, medida mediante el procedimiento de oscilación amortiguada libre de péndulo de cuerpo rígido, es de 0,03 a 0,4 segundos.
- 30 **8.** Agente de aceite de fibra precursora de fibra de carbono según la reivindicación 7, que contiene un silicona modificada con amino, una silicona modificada con epoxi alicíclicos y una silicona modificada con óxido de alquileo, y una proporción de silicona modificada con óxido de alquileo y de silicona modificada con amino en 100 partes en peso es de 15 a 900 partes en peso y una proporción de una silicona modificada con epoxi alicíclico en 100 partes en peso de compuesto de silicona total es de 0 a 20 partes en peso.
- 35 **9.** Procedimiento de producción de fibra de carbono que contiene al menos un proceso de hilado en el que un polímero basado en poliácrolonitrilo se hila para obtener una fibra precursora de la fibra de carbono, un proceso de estabilización en el que dicha fibra precursor se calienta a 200-400°C en una atmósfera que contiene oxígeno para convertirla en una fibra estabilizada, y un proceso de carbonización en el que dicha fibra estabilizada se calienta en una atmósfera inerte cuya temperatura es por lo menos de 1000°C para carbonizarla y para convertirla en una fibra de carbono, en el que el agente de aceite para la fibra precursora de la fibra de carbono según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 se imparte a la fibra precursora en dicho proceso de hilado.
- 40 **10.** Fibra de carbono que puede obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 9, cuyo coeficiente de variación del módulo de un filamento individual determinado por una prueba de tracción de fibra individual es del 10% o menos.
- 45