



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 915**

51 Int. Cl.:

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

D01F 1/08 (2006.01)

D01F 9/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804282 .5**

96 Fecha de presentación : **17.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2203244**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2010**

54

Título: **Procedimiento para la producción de fibras de carbono huecas.**

30

Prioridad: **11.10.2007 EP 07019898**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.06.2011

73

Titular/es: **TOHO TENAX Co., Ltd.**
234 Kamitogari Nagaizumi-cho
Sunto-gun, Shizuoka 411-8720, JP

72

Inventor/es: **Wölki, Michael;**
Wohlmann, Bernd;
Kaiser, Mathias;
Emmerich, Rudolf y
Henning, Frank

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 360 915 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

Procedimiento para la producción de fibras de carbono huecas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de fibras de carbono huecas.

10 Fibras de carbono huecas se emplean para una serie de aplicaciones tales como, por ejemplo, para fines de adsorción/desorción para la eliminación de impurezas en pequeñas concentraciones de gases o líquidos o, también, en el sector de la separación de líquidos o gases, empleándose en estos casos fibras de carbono huecas semipermeables o también porosas. Además de esto, las fibras de carbono huecas encuentran también aplicación en el sector de los materiales compuestos por fibras.

15 La producción de fibras de carbono huecas se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 394 449 A1. El procedimiento allí dado a conocer prevé hilar soluciones de un polímero A basado en un poliacrilonitrilo (PAN) y un polímero B descomponible por calor (polimerizable), mediante una boquilla de fibra hueca para dar lugar a una fibra hueca y formar a partir de ésta, por coagulación, una membrana de fibra hueca formada por los polímeros A y B. La membrana de fibra hueca obtenida se somete a un tratamiento de oxidación y, a continuación, a una carbonización, por lo que el polímero B descomponible por calor se descompone en componentes de bajo peso molecular, que escapan de la membrana de fibra hueca. Por ello se obtiene una membrana de fibra hueca porosa.

20 En el documento EP 0 252 339 B1 se describe igualmente un procedimiento para la producción de una membrana de fibra de carbono porosa, en el cual tiene lugar una carbonización de una membrana que presenta poros, a base de un polímero de acrilonitrilo. La membrana de poliacrilonitrilo se trata previamente con una solución de hidrazina, a continuación se preoxida a una temperatura en el intervalo de 180 a 350°C y finalmente se carboniza a una temperatura en el intervalo de 600 a 3.000°C. Como dispositivos para llevar a cabo la preoxidación, así como la carbonización, se dan a conocer hornos calefactados eléctricamente. Las membranas del documento EP 0 252 339 B1 son adecuadas para aplicaciones en el sector de la ultra- y micro-filtración y presentan diámetros de poros en el intervalo de 0,005 a 3 µm. Su grosor de pared se encuentra en el intervalo de 5 a 200 µm. En la membrana de fibras huecas de carbono, dada a conocer en el único ejemplo de ejecución, presenta un diámetro interior de 700 µm y un grosor de pared de 120 µm. Debido a las elevadas medidas de seguridad necesarias por el empleo de la venenosa y cancerígena hidrazina, el procedimiento del documento EP 0 250 339 B1 no es económicamente ejecutable. Además, en la práctica el procedimiento del documento EP 0 250 339 B1, así como también el del documento EP 0 394 449 A1, se limita a la producción de fibras de carbono huecas de lumen y grosor de pared relativamente elevados.

35 A partir del documento WO 01/55 487 – A se conoce un procedimiento de carbonización para fibras exentas de lumen, en el cual se emplean plasma así como campos electromagnéticos.

40 Sin embargo, para el empleo como material de refuerzo en materiales compuestos, pero también para fines en el sector de la adsorción y desorción, junto a la ya posible obtención de fibras de carbono huecas existe también la necesidad de fibras de carbono huecas de pequeños lúmenes y de paredes más finas. Sin embargo, este tipo de fibras de carbono huecas no son obtenibles con los procedimientos hasta ahora conocidos. Al mismo tiempo, los procedimientos del estado actual de la técnica son complejos debido a la necesaria utilización de mezclas especiales de polímeros en los materiales de partida o debido al empleo de sustancias que atentan a la salud.

45 Por tanto, es objeto de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la producción de fibras de carbono huecas, que frente a los procedimientos del estado actual de la técnica esté simplificado y mediante el cual se puedan producir también fibras de carbono huecas con pequeño lumen y escaso grosor de pared, que también sean adecuadas como fibras de refuerzo para materiales compuestos.

50 Este objetivo se soluciona por un procedimiento para la producción de fibras de carbono huecas que comprende las etapas:

- preparación previa de un precursor de fibras de carbono estabilizado, estando el precursor de fibras de carbono estabilizado exento de un volumen hueco,
- 55 - puesta a disposición de un dispositivo de aplicación para el tratamiento del precursor de fibra de carbono estabilizado con ondas electromagnéticas de alta frecuencia, el cual comprende medios para el aporte de las ondas electromagnéticas a una región de desacoplamiento, así como un conductor exterior hueco que desemboca en la región de desacoplamiento,
- creación de un campo de ondas electromagnéticas de alta frecuencia y ajuste de una intensidad de campo en la región de desacoplamiento del dispositivo de aplicación en el intervalo de 15 a 40 kV/m,
- 60 - paso continuo del precursor de fibra de carbono estabilizado, como conductor interior, a través del conductor exterior hueco, por lo cual se forma un conductor coaxial a partir del conductor exterior y el conductor interior, así como por la región de desacoplamiento contigua, con
- 65 - creación de una atmósfera de gas protector en el conductor coaxial, así como en la región de desacoplamiento por el paso de un gas protector.

En el marco de la presente invención, por precursor de fibras de carbono estabilizado se entienden fibras que por medidas de procedimiento, en sí conocidas, fueron transformadas en fibras no fundibles. Sólo este tipo de fibras infundibles se prestan para las etapas de carbonización subsiguientes, las cuales se requieren para la creación de fibras de carbono. Como materiales de partida se pueden emplear los materiales precursores de poliacrilonitrilo (PAN), brea o rayón, utilizados habitualmente en la producción de fibras de carbono, de los cuales después de la carbonización se obtienen fibras de carbono con buenas propiedades mecánicas y de adsorción. La estabilización del precursor se efectúa habitualmente en aire a aproximadamente 150-300°C. Por ello, por transformación química se obtiene una fibra oxidada, infundible y por tanto estabilizada. Las fibras del precursor de fibra, preparadas previamente en el procedimiento conforme a la invención, presentan una sección maciza, por tanto están exentas de volumen hueco.

En la ejecución del procedimiento conforme a la invención se crean, por ejemplo en un magnetrón, ondas electromagnéticas de alta frecuencia, las cuales por medios adecuados, preferentemente a través de un guíaondas, se conducen a la región de desacoplamiento del dispositivo de aplicación. En la región de desacoplamiento la intensidad de campo de ondas electromagnéticas de alta frecuencia se ajusta a un nivel que corresponde a una intensidad de campo en la región de desacoplamiento en el intervalo de 15 a 40 kV/m en estado sin carga, es decir en un estado en el cual el precursor de fibra de carbono estabilizado a carbonizar no atraviesa la región de desacoplamiento sino que en su lugar se introduce un conductor eléctrico.

En una forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención la región de desacoplamiento es un resonador de cavidad. En este caso, en el caso más sencillo, antes de la introducción del precursor de fibra de carbono estabilizado a carbonizar, se ajusta la intensidad de campo directamente en el resonador de cavidad en el intervalo de 15 a 40 kV/m y, a continuación, se introduce el precursor en el dispositivo de aplicación y se hace pasar a través de él. En otra forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención la región de desacoplamiento es una cámara hueca, en la que se encuentra un cono de acoplamiento para el desacoplamiento de la energía aportada, por ejemplo a través de un guíaondas, de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia. En este caso, para ajustar la intensidad de campo requerida conforme a la invención, se pasa primero un conductor eléctrico, es decir por ejemplo un cable metálico, una fibra de carbono o una fibra hueca de carbono, a través del conductor exterior hueco y de la cámara hueca y, después, se instala un campo con una intensidad de campo en el intervalo de 15 a 40 kV/m. En cualquier caso, el ajuste realizado que ha conducido a la intensidad de campo requerida sin que el precursor de fibra de carbono estabilizado, a carbonizar, se encontrara en el dispositivo de aplicación, se mantiene durante el posterior paso del precursor que se ha a de tratar, aun cuando durante el paso del precursor tiene lugar una modificación de la intensidad de campo. Sorprendentemente, en el caso de las intensidades de campo ajustadas a los valores requeridos conforme a la invención, especialmente también en el caso de la utilización de un precursor de fibra de carbono cuyos filamentos presentan una sección maciza, se obtienen fibras huecas carbonizadas, es decir fibras de carbono huecas. Naturalmente, también es posible que los ajustes calculados en ensayos previos para la creación de una intensidad de campo en el intervalo de 15 a 40 kV/m en el resonador sin carga o, respectivamente, en la cámara hueca sin carga, se ajusten también, en una ejecución posterior del procedimiento conforme a la invención, en el correspondiente dispositivo de aplicación durante el funcionamiento, es decir mientras que el precursor atraviesa el dispositivo de aplicación para obtener así la deseada fibra de carbono hueca.

Son preferidas ondas electromagnéticas de alta frecuencia, con una frecuencia de 300 MHz hasta 300 GHz, que en general se denominan microondas. Particularmente preferidas son microondas en el intervalo de 900 MHz y 10 GHz. Conforme a las normas estándar, se utilizan microondas con una frecuencia de 915 MHz y 2,45 GHz, que son las mejor adecuadas para la ejecución del procedimiento conforme a la invención.

La aplicación de energía de microondas en la producción de fibras de carbono ya es conocida. En virtud de la particularidad de los materiales precursores empleados, así como de las modificaciones del material que en ellos tienen lugar, resultan en este caso exigencias particulares en la conducción del proceso y en el control del proceso en lo referente a alcanzar un tratamiento homogéneo y continuo de las fibras. Fibras, hilos y mechas de precursores de fibras estabilizados son malos conductores eléctricos y moderados absorbentes de ondas electromagnéticas de alta frecuencia como, por ejemplo, de microondas. Con la irradiación con las ondas electromagnéticas de alta frecuencia comienza la transformación a la carbonización total y a la creciente grafitización, lo que lleva a un fuerte incremento de la conductividad eléctrica de las fibras tratadas. Finalizada la grafitización, la fibra se comporta como un cable en el guíaondas y da lugar a fuertes distorsiones e interferencias del campo eléctrico en el guíaondas o en la disposición de resonador. Sin regulación, se producen faltas de homogeneidad e interferencias que influyen sobre la homogeneidad y la estabilidad del proceso de grafitización o pueden conducir en extremo a la producción de descargas y arcos voltaicos o a la evaporación térmica de la fibra.

Del documento US 4 197 282 A se conoce un procedimiento para la producción de fibras de carbono a partir de brea con ayuda de microondas. Con respecto a este procedimiento se indica que el tratamiento con microondas sólo se puede llevar a cabo después de un tratamiento térmico preparativo del precursor estabilizado en atmósfera inerte a 450 hasta 1.000°C. El tratamiento térmico provoca conforme al documento US 197 282 A que las fibras del precursor ya se modifican de tal modo (mesofase en el caso de fibras de brea), que pueden ser excitadas por la alta frecuencia de las microondas. Mediante el procedimiento del documento US 4 197 282 A se obtienen fibras de carbono que

pueden ser utilizadas como fibras de refuerzo en materiales compuestos, y cuyos filamentos tienen una sección maciza.

5 La solicitud de patente europea EP-A-1 845 179 describe un procedimiento para la producción continua de fibras de carbono, en el cual las fibras del precursor estabilizado se hacen pasar continuamente, como conductor interior de un conductor coaxial constituido por conductor exterior y conductor interior, y a través de una zona de tratamiento; en la zona de tratamiento se aportan a las fibras del precursor estabilizado ondas electromagnéticas de alta frecuencia, preferentemente microondas, las cuales son absorbidas por las fibras del precursor, por lo que las fibras del precursor se calientan y se transforman en fibras de carbono. Las fibras del precursor estabilizado o, respectivamente, las fibras de carbono, se llevan bajo atmósfera de gas protector a través del conductor coaxial y de la zona de tratamiento. Sin embargo, tampoco mediante el procedimiento dado a conocer en este documento se obtienen fibras de carbono huecas. En el procedimiento allí descrito, de manera parecida a como se describe esto en el documento DE 10 2004 021 016 A1, se desacopla energía de microondas a partir de un guíaondas rectangular, por ejemplo a través de un cono de acoplamiento, en un conductor coaxial. A diferencia del conductor coaxial empleado en el documento DE 10 2004 021 016 A1, en el cual tanto el conductor exterior como también el conductor interior son componentes fijos del conductor coaxial, en el procedimiento de la solicitud de patente europea EP-A-1 845 179 el conductor interior se forma por las fibras del precursor estabilizadas que son pasadas continuamente a través del conductor exterior, debiendo entenderse preferentemente por fibras del precursor estabilizadas en la citada solicitud de patente europea, fibras del precursor precarbonizadas. El procedimiento conforme a la invención se basa en el procedimiento del documento EP-A-1 845 179, a cuya correspondiente divulgación se hace aquí expresa referencia.

En la ejecución del procedimiento conforme a la invención el precursor de fibras de carbono estabilizado, previamente preparado, se introduce en el dispositivo de aplicación a través del conductor exterior hueco que desemboca en la región de desacoplamiento, y se hace pasar continuamente a través del conductor exterior hueco. De este modo se forma un conductor coaxial, en el que el conductor exterior hueco asume la función del conductor exterior y el precursor introducido en el conductor exterior, la función del conductor interior. Después de salir del conductor coaxial, el precursor, entonces ya parcialmente tratado, atraviesa la región de desacoplamiento contigua y sale, por el lado opuesto al conductor coaxial, de la región de desacoplamiento y del dispositivo de aplicación en forma de fibra de carbono hueca.

Puesto que las fibras de carbono estabilizadas presentan una conductividad muy pequeña, la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia provoca que las fibras del precursor se calienten por absorción en la región de desacoplamiento. Con el incremento del calentamiento las fibras del precursor se transforman en un material que primeramente absorbe mejor y, por ello, aún se calienta mejor y como consecuencia del incremento del calentamiento también se carboniza, por lo cual a partir de ahora de las fibras del precursor se originan fibras de carbono. Por esta transformación, las fibras de carbono en formación se vuelven cada vez más conductoras por lo cual la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia se va desacoplando cada vez más durante el paso coaxial, y por lo cual se evita un tratamiento ulterior de las fibras de carbono. La energía desacoplada de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia inicia ya en el conductor coaxial el tratamiento de las fibras del precursor, de modo que al atravesar las fibras del precursor el conductor coaxial se establece un sistema autoregurable. En este caso, en una zona de la región de desacoplamiento, en la cual se desacopla la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia, así como en una parte del conductor coaxial, se forma una corta zona de reacción o de tratamiento, que la mayoría de las veces sólo de extiende a lo largo de algunos centímetros, en la cual al menos predominantemente tiene lugar la reacción de transformación a fibra de carbono hueca.

Para la ejecución del procedimiento conforme a la invención, es necesario que en la zona de tratamiento se aporte al precursor estabilizado ondas electromagnéticas de alta frecuencia con energía suficientemente elevada. Para ello, tal como se ha descrito, en la región de desacoplamiento se encuentra un campo de ondas electromagnéticas, cuya intensidad de campo se ha ajustado de tal modo que en la región de desacoplamiento, sin carga, resulte una intensidad de campo eléctrico de 15 a 40 kV/m. Este campo presenta también, en el caso de que el precursor a carbonizar lo haya atravesado, una energía lo suficientemente elevada para que en la carbonización se llegue a la formación de un espacio hueco continuo o, respectivamente, un lumen en los filamentos del precursor previamente preparado y con ello, a la formación de fibras de carbono huecas.

Sin querernos ceñir a la teoría, se supone que en la ejecución del procedimiento conforme a la invención, al aplicar un campo eléctrico con una intensidad de campo superior a 15 kV/m, por la adsorción de las microondas el calentamiento volumétrico del precursor es tan rápido y acusado que se aceleran los procesos de transformación, es decir la carbonización al menos parcial. En este caso, la velocidad de los procesos de transformación es tan acusada que los gases que contienen oxígeno, nitrógeno e hidrógeno, que se forman en la carbonización, no pueden ser evacuados con suficiente rapidez del material precursor en vías de transformación por lo que se produce una estructura hueca, es decir fibras de carbono huecas. Al mismo tiempo se observa un incremento del volumen del material del precursor en transformación como consecuencia de la formación y del transporte retrasado de los gases, de manera que la sección de las fibras de carbono resultantes es mayor frente a la sección de las fibras del precursor estabilizadas, preparadas previamente. En general, para ello es naturalmente necesario que las fibras durante el proceso de desarrollo de gases se comporten aún de manera suficientemente plástica. Por el contrario,

por debajo de una intensidad de campo de 15 kV/m los procesos de transformación transcurren aún relativamente despacio, de modo que los gases se forman relativamente despacio y al mismo tiempo pueden escapar con suficiente rapidez, lo que tiene como consecuencia la formación de hilos macizos. Por el contrario, por encima de una intensidad de campo de 40 kV/m ya no se pueden conseguir condiciones estables del proceso, respectivamente de la carbonización. Se llega en parte a una destrucción de las fibras. En una forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención la intensidad de campo se sitúa en el intervalo de 20 a 30 kV/m.

Como ya se expuso anteriormente, en la carbonización del precursor se liberan gases. Para la formación de la estructura hueca en la fibra de carbono en formación es obviamente necesario que, por un lado, en la carbonización estos gases se formen tan rápidamente como para que no puedan ser evacuados con la suficiente rapidez. Por otro lado, esto presupone al mismo tiempo que el precursor, previamente dispuesto, antes de ser sometido al tratamiento con ondas electromagnéticas de alta frecuencia conforme a la invención, presente una proporción suficientemente elevada de los componentes que en la carbonización dan lugar a productos en forma de gas. Esta proporción depende, por una parte, del material de precursor previamente dispuesto y, por otra, se modifica por ejemplo en función de las condiciones de oxidación establecidas en la estabilización del precursor. Así, se comprobó que la proporción de componentes que en la carbonización conduce a productos en forma de gas depende en gran medida de la duración del tratamiento de oxidación, así como de la temperatura durante la oxidación. Preferentemente, el precursor de fibras de carbono estabilizado empleado en el procedimiento conforme a la invención contiene durante la carbonización una proporción de los elementos volátiles H, N y O de al menos 30% en peso y, de modo particularmente preferido, de al menos 35% en peso. La proporción de estos elementos se puede obtener de forma sencilla, por métodos habituales de análisis elemental. Bajo estas condiciones, en una forma de ejecución preferida se obtienen fibras de carbono huecas, las cuales junto a la estructura hueca, es decir junto a lumen presentan también paredes porosas. Este tipo de fibras de carbono huecas, por su gran superficie, son particularmente adecuadas por ejemplo para fines de adsorción y desorción.

En otra forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención el precursor de fibras de carbono estabilizado se compone de poliacrilonitrilo. En general, en una forma de ejecución ventajosa del procedimiento conforme a la invención se puede acudir a hilos de precursores estabilizados como los que se utilizan habitualmente para la producción de fibras de carbono que se emplean como fibras de refuerzo en materiales compuestos. Los hilos de precursores preferidos comprenden 1.000 a 24.000 filamentos, presentando los filamentos un diámetro comprendido entre 7 y 20 μm . Partiendo de tales hilos de precursores preferidos, mediante el procedimiento conforme a la invención se pueden producir fibras de carbono huecas con pequeño diámetro y pequeño grosor de pared, como los que no se podían poner a disposición con los procedimientos hasta ahora conocidos.

Por tanto, mediante el procedimiento conforme a la invención se puede producir preferentemente fibra de carbono hueca con un lumen continuo que se extiende a lo largo del eje longitudinal de la fibra, presentando la fibra de carbono hueca un diámetro interior en el intervalo entre 5 y 20 μm y un grosor de pared en el intervalo entre 1,5 y 7 μm . El diámetro interior se encuentra preferentemente en el intervalo entre 8 y 15 μm y el grosor de pared en el intervalo entre 2 y 5 μm . La fibra de carbono hueca producida mediante el procedimiento conforme a la invención posee en una forma de ejecución ventajosa una pared con estructura porosa.

La atmósfera de gas protector requerida conforme a la invención alrededor de las fibras del precursor estabilizadas en la región de desacoplamiento y el en conductor coaxial, se puede mantener de manera sencilla, por ejemplo colocando tubos permeables a la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia o, respectivamente, microondas, en el interior del conductor exterior del conductor coaxial y de la zona de tratamiento, y haciendo pasar las fibras del precursor estabilizadas, como conductor interior, así como también el gas protector a través de estos tubos. Como materiales para estos tubos se pueden utilizar materiales cerámicos como, por ejemplo, cuarzo, óxido de aluminio y análogos. En este caso, ha resultado ventajoso que el gas utilizado para la creación de la atmósfera de gas protector sea nitrógeno. Resulta particularmente ventajoso si a la atmósfera de gas protector se añaden pequeñas cantidades de oxígeno. De esta manera, la etapa del tratamiento de oxidación que por lo regular se efectúa después de finalizar la carbonización se puede llevar a cabo en el procedimiento conforme a la invención directamente durante la carbonización. La adición de oxígeno se puede producir, por ejemplo, no eliminando de las fibras del precursor aportado el aire contenido entre las fibras antes de su introducción en el conductor coaxial. Pero también es posible, sin más, aportar oxígeno a la atmósfera de gas protector en una dosificación uniforme preestablecida.

Una forma de ejecución preferida del procedimiento conforme a la invención se caracteriza porque las fibras del precursor estabilizadas se hacen pasar por el conductor coaxial con una velocidad tal, que al abandonar el conductor coaxial se carbonizan totalmente en la zona de tratamiento. En este caso, por carbonización total se entiende una carbonización con la que se obtiene una fibra de carbono con una proporción de carbono de al menos 75% en peso.

Es particularmente favorable que la velocidad con la que se llevan por el conductor coaxial las fibras del precursor estabilizadas se controle a través de la medición de la resistencia eléctrica de la fibra de carbono hueca formada. Puesto que se ha comprobado que la magnitud de la resistencia eléctrica permite sacar conclusiones sobre la calidad de las fibras de carbono huecas. Al llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención se pudo

comprobar que las fibras del precursor, que ya se han carbonizado previamente, presentan todavía una resistencia eléctrica situada en el intervalo de 30 M Ω , mientras que fibras de carbono con una gran proporción de carbono presentan una resistencia eléctrica que se sitúa en el intervalo de unos pocos Ω , por ejemplo en el intervalo de 10 a 50 Ω . La medición de la resistencia eléctrica se efectúa aquí a través de dos electrodos de cobre dispuestos en las fibras a una distancia de 50 cm.

También es posible llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención de modo que las fibras del precursor estabilizadas se llevan a través de dos o más reactores dispuestos uno detrás de otro, constituidos por conductor coaxial y zona de tratamiento.

Las fibras de carbono huecas producidas mediante el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear ventajosamente para fines en el sector de la adsorción/desorción, por ejemplo para la purificación de gases o líquidos. Para ello, las fibras de carbono huecas se pueden someter a una activación en una ulterior etapa de tratamiento. Además, las fibras de carbono huecas producidas mediante el procedimiento conforme a la invención se pueden emplear en particular medida para el refuerzo de materiales sintéticos, es decir para la producción de materiales compuestos a base de fibras. Por el empleo de las fibras de carbono huecas producidas conforme a la invención, en lugar de fibras de carbono cuyos filamentos presentan una sección maciza, se pueden producir materiales compuestos con un peso reducido en aproximadamente 25% a 50%. Esto es particularmente ventajoso en la producción de piezas constructivas que mantengan las dimensiones tales como, por ejemplo, espejos ópticos huecos.

A continuación, para la ejecución del procedimiento conforme a la invención se describen con más detalle los dispositivos adecuados.

Muestran:

Figura 1: la construcción esquemática de un dispositivo de aplicación, en el cual el desacoplamiento de la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia se efectúa a través de un cono de acoplamiento situado en una cámara hueca,

Figura 2: la construcción esquemática de un dispositivo de aplicación, en el cual se ha insertado un resonador de cámara hueca para el desacoplamiento de la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia.

Figura 3: la construcción esquemática de un dispositivo en el cual se ha insertado una entrada coaxial para el desacoplamiento de la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia.

Figura 4: microscopia electrónica de rastreo (MER) de fibras de carbono huecas producidas conforme a la invención, conforme al ejemplo 1, aumentada 600 veces.

Figura 5: microscopia-MER de fibras de carbono huecas producidas conforme a la invención, conforme al ejemplo 1, aumentada 2.000 veces.

Figura 6: microscopia-MER de la sección de una fibra de carbono hueca producida conforme a la invención, conforme al ejemplo 1, aumentada 5.000 veces.

Figura 7: microscopia electrónica de rastreo (MER) de fibras de carbono huecas producidas conforme a la invención, conforme al ejemplo 2.

Figura 8: microscopia-MER de fibras de carbono huecas producidas conforme a la invención, conforme al ejemplo 2.

Para la ejecución del procedimiento conforme a la invención se hacen pasar fibras de precursor estabilizadas como conductor interior 2 por un conductor exterior hueco 3, por lo que se forma un conductor coaxial. Las ondas electromagnéticas de alta frecuencia aportadas a través de un guíaondas 5 se llevan a través de un cono de acoplamiento 6 (figura 1) que se encuentra en una cámara hueca 9 o, respectivamente, a través de un resonador de cavidad 9 (figura 2) al conductor coaxial constituido por conductor interior 2 y el conductor exterior hueco 3 en una zona de tratamiento 10 en vías de formación y, a consecuencia de la transformación en fibras de carbono, se desacoplan en el conductor coaxial 2, 3. Alrededor del conductor interior 2 y en el interior del conductor exterior 3, así como en el interior de la cámara hueca 9 o, respectivamente del resonador de cavidad 9, se ha dispuesto un tubo 4 permeable a las ondas electromagnéticas de alta frecuencia o, respectivamente, microondas, por ejemplo de un material de cuarzo, en el cual se introduce gas protector para la creación de una atmósfera de gas protector. Después de abandonar la zona de tratamiento 10, a partir de las fibras del precursor 1 estabilizadas se han originado fibras de carbono huecas 7. Por un cierre coaxial 8 se consigue en el conductor coaxial una distribución del campo de la energía de las ondas electromagnéticas en forma de ondas estacionarias. Otras formas de ejecución adecuadas para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención se describen, por ejemplo en los documentos DE 26 16 217, EP 0 508 867 ó WO 00/075 955.

Conforme a la figura 3, el aporte de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia tiene lugar a través de un conductor coaxial, el cual está diseñado en forma de T y cuyo conductor interior 11 es conductor eléctrico. El conductor exterior del conductor coaxial en forma de T se forma por el conductor exterior hueco 3, así como por una pieza adicional que deriva de él verticalmente. El conductor interior 11 puede estar conformado, por ejemplo en forma tubular. A través del conductor coaxial en forma de T se reconduce la energía de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia hacia la zona de tratamiento 10 y se desacopla por encima del extremo 12 superior del conductor interior en forma de T en el recinto de desacoplamiento, el cual representa al mismo tiempo la zona de tratamiento

10. Por encima del extremo 12 superior del conductor interior en forma de T el conductor interior 11, ejecutado con capacidad conductora, se convierte en un tubo 4, por ejemplo de cuarzo, permeable a ondas electromagnéticas de alta frecuencia. Por encima del punto de transición 12, es decir en la zona del tubo 4 las fibras del precursor estabilizadas asumen la función del conductor interior 2 del conductor coaxial, cuyo conductor exterior se indica con 3.

La invención se ilustra con más detalle con ayuda de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1:

Se dispuso previamente un precursor de fibra de carbono estabilizado de poliacrilonitrilo, presentando el precursor de fibra de carbono 12.000 filamentos con un diámetro de filamento de aproximadamente 8 μm . Según el análisis elemental la proporción de los elementos volátiles H, N y O durante la carbonización, en el precursor era 35,1% en peso.

El dispositivo de aplicación utilizado para el tratamiento con microondas correspondía en su construcción al del dispositivo representado en la figura 2. Para el acoplamiento de la energía de microondas se empleó un resonador cilíndrico de la sociedad Muegge Electronics GmbH con paredes de aluminio y un diámetro de 100 mm. En un generador de microondas se crearon microondas con una longitud de onda de 2,45 GHz y, a través de un guíaondas rectangular tipo R 26 unido al generador de microondas, se llevaron al resonador. En el resonador se estableció una intensidad de campo de 30 kV/m. A partir del resonador se desacopló la energía de microondas en un conductor coaxial, cuyo conductor exterior hueco presentaba un diámetro interior de 100 mm.

En el interior del conductor exterior hueco se encontraba coaxialmente un tubo de cuarzo, que se prolongaba a través del resonador y que finalizaba por fuera del resonador. Por el tubo de cuarzo se hizo pasar nitrógeno con un caudal volumétrico de 25 l/min.

A continuación, el precursor de fibra de carbono estabilizado se introdujo en el conductor exterior hueco y se hizo pasar de forma continua por el tubo de cuarzo con una velocidad de 50 m/h, por lo que se originaba un conductor coaxial constituido por el precursor (conductor interior) y el conductor exterior hueco. En la región del resonador, así como en la región de desacoplamiento en el conductor coaxial, se cargó el precursor de fibra de carbono con la energía de microondas que fue absorbida por el precursor. Por ello, se calentó el precursor y tuvo lugar una carbonización del precursor al mismo tiempo que se formaba una fibra hueca. Por las micrografías MER mostradas en las figuras 4 a 6 se comprueba que resultaron fibras de carbono huecas con pared de estructura porosa, un diámetro interior de aproximadamente 10 μm y un grosor de pared de aproximadamente 2 – 3 μm .

Ejemplo 2:

Se dispuso previamente el precursor de fibra de carbono estabilizado, utilizado en el ejemplo 1, de poliacrilonitrilo con 12.000 filamentos y un diámetro de filamento de aproximadamente 8 μm , así como el dispositivo empleado en el ejemplo 1.

A diferencia del ejemplo 1, en el presente ejemplo se estableció en el resonador una intensidad de campo de 30 kV/m y el precursor de fibra de carbono se llevó a través del dispositivo con una velocidad de 250 m/min. Por las micrografías MER mostradas en las figuras 7 y 8 se comprueba que las fibras de carbono huecas resultantes tenían una pared con estructura lisa, un diámetro interior de aproximadamente 9 μm y un grosor de pared de aproximadamente 1,5 – 2 μm .

Ejemplo comparativo:

Se empleó un precursor de fibra de carbono de poliacrilonitrilo con 12.000 filamentos y un diámetro de filamento de aproximadamente 7 μm . El precursor de fibra de carbono se había sometido ya a una carbonización previa, por lo que la proporción de los elementos volátiles H, N y O durante la carbonización se había reducido a 28,7% en peso.

Se empleó nuevamente el dispositivo de aplicación utilizado en el ejemplo 1, ajustándose igualmente la energía de microondas en el resonador sin carga a una intensidad de campo de 30 kV/m. El precursor de fibra de carbono se pasó a través del aparato con una velocidad de 50 m/min.

No se obtuvieron fibras de carbono huecas. Los filamentos de las fibras de carbono obtenidas en este ejemplo comparativo presentaban una sección maciza.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción continua de fibras de carbono huecas que comprende las siguientes etapas:
- 5 - preparación previa de un precursor de fibras de carbono estabilizado (1), estando el precursor de fibras de carbono estabilizado exento de un volumen hueco,
 - poner a disposición un dispositivo de aplicación para el tratamiento del precursor de fibras de carbono estabilizado con ondas electromagnéticas de alta frecuencia, el cual comprende medios para el aporte de las ondas electromagnéticas a una región de desacoplamiento (10), así como un conductor exterior hueco (3) que desemboca en la región de desacoplamiento,
 - 10 - creación de un campo de ondas electromagnéticas de alta frecuencia y ajuste de una intensidad de campo en la región de desacoplamiento del dispositivo de aplicación en el intervalo de 15 a 40 kV/m,
 - paso continuo del precursor de fibra de carbono estabilizado, como conductor interior (2), a través del conductor exterior hueco (3), por lo cual se forma un conductor coaxial a partir del conductor exterior y el conductor interior, así como por la región de desacoplamiento contigua, con
 - 15 - creación de una atmósfera de gas protector en el conductor coaxial, así como en la región de desacoplamiento por el paso de un gas protector.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la región de desacoplamiento está formada por un resonador de cavidad (9), desde el cual las ondas electromagnéticas se desacoplan en el conductor coaxial.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la región de desacoplamiento está formada por una cámara (9) que presenta un cono de acoplamiento (6), a través del cual las ondas electromagnéticas de alta frecuencia se desacoplan en el conductor coaxial.
- 25 4. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la región de desacoplamiento del dispositivo de aplicación se crea una intensidad de campo de 20 a 30 kV/m.
5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el dispositivo de aplicación presenta un tubo interior (4) de un material permeable a las ondas electromagnéticas de alta frecuencia, estando dispuesto el tubo interior concéntricamente en el conductor exterior hueco y extendiéndose en éste por lo menos a lo largo de una parte, llevándose el precursor de fibra de carbono a través del tubo interior y haciéndose pasar el gas protector por el tubo interior.
- 30 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el precursor de fibra de carbono estabilizado contiene durante la carbonización una proporción de los elementos volátiles H, N y O de al menos 30% en peso.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la proporción de los elementos H, N y O en el precursor de fibra de carbono estabilizado es al menos 35% en peso.
- 40 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el precursor de fibra de carbono estabilizado se preparó a base de poliacrilonitrilo.
9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque para la creación de la atmósfera de gas protector, por la cual se lleva el precursor de fibra de carbono estabilizado, se utiliza nitrógeno.
- 45 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque a la atmósfera de gas protector se agregan pequeñas cantidades de oxígeno.
- 50 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la velocidad a la que se pasan las fibras del precursor estabilizadas por el dispositivo de aplicación se controla a través de la medición de la resistencia eléctrica de la fibra de carbono hueca formada.
- 55 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque las fibras del precursor estabilizadas se llevan a través del dispositivo de aplicación a una velocidad tal que al abandonar el dispositivo de aplicación están totalmente carbonizadas.
- 60 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque las fibras del precursor estabilizadas se llevan a través de dos o más dispositivos de aplicación dispuestos uno detrás de otro.

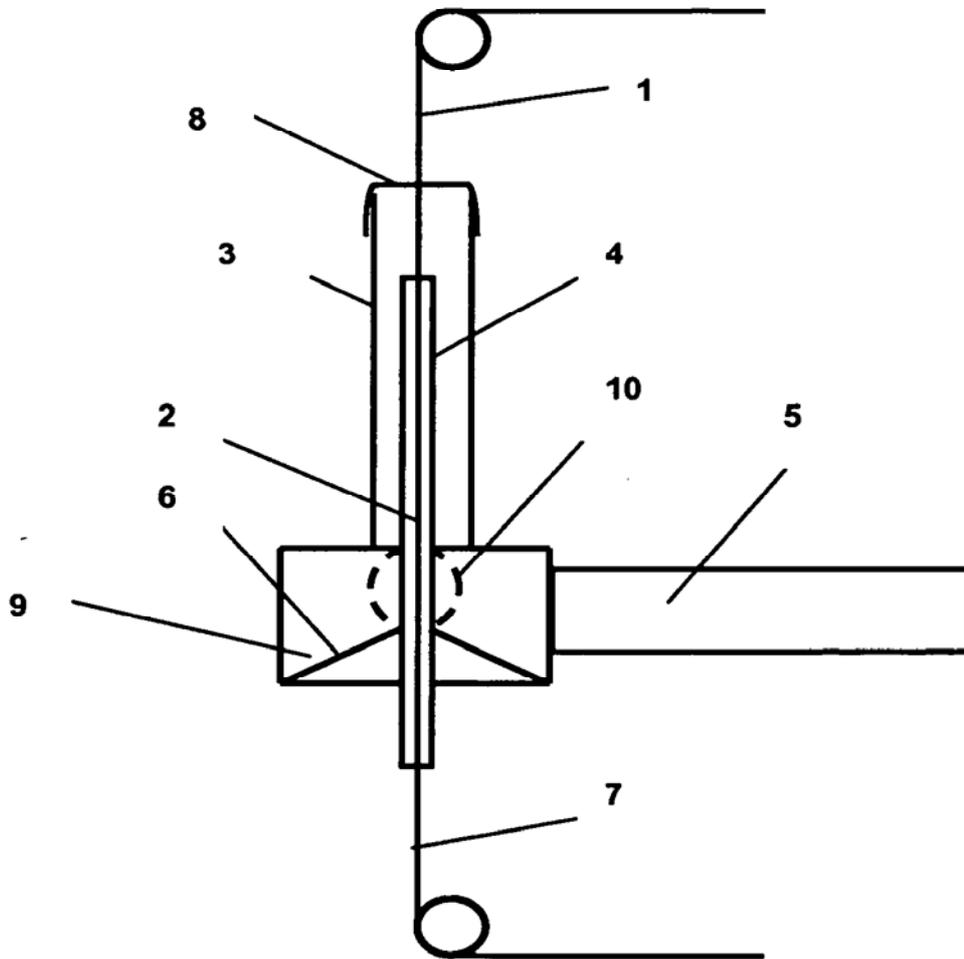


Fig. 1

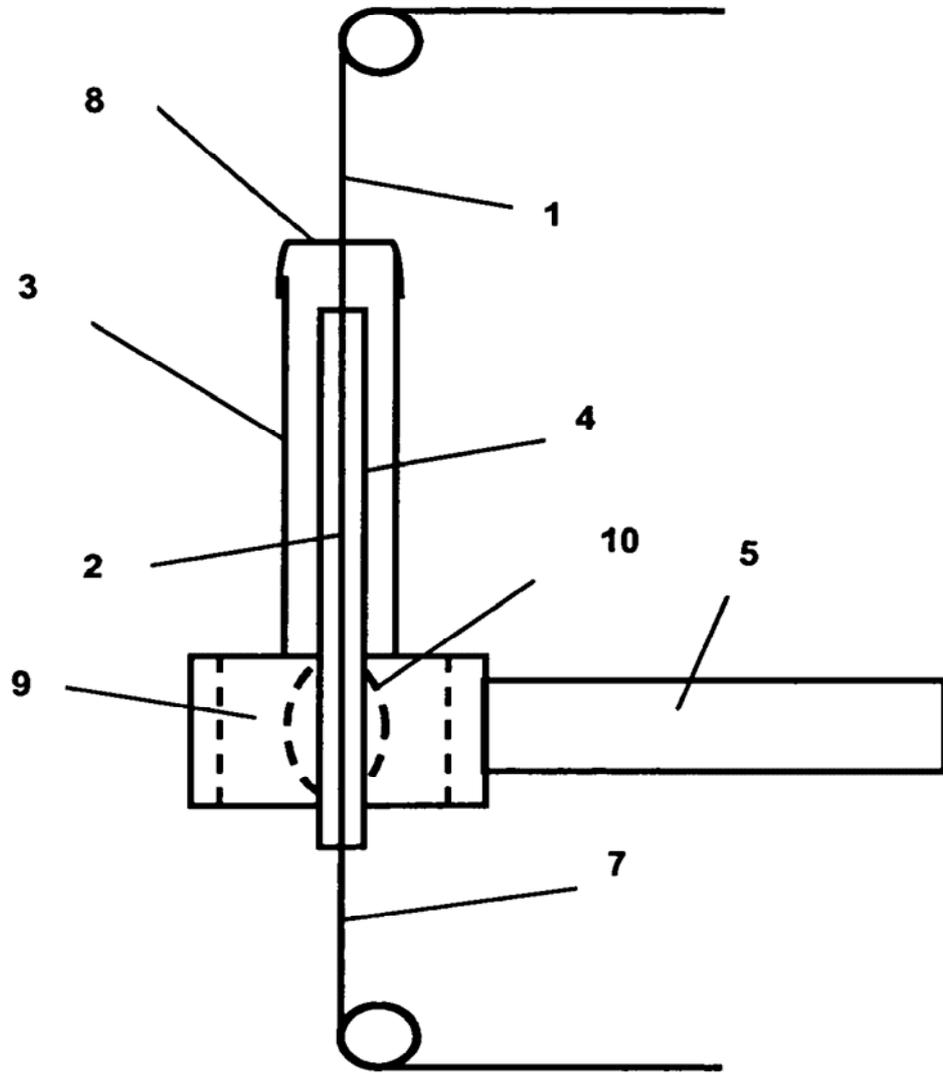


Fig. 2

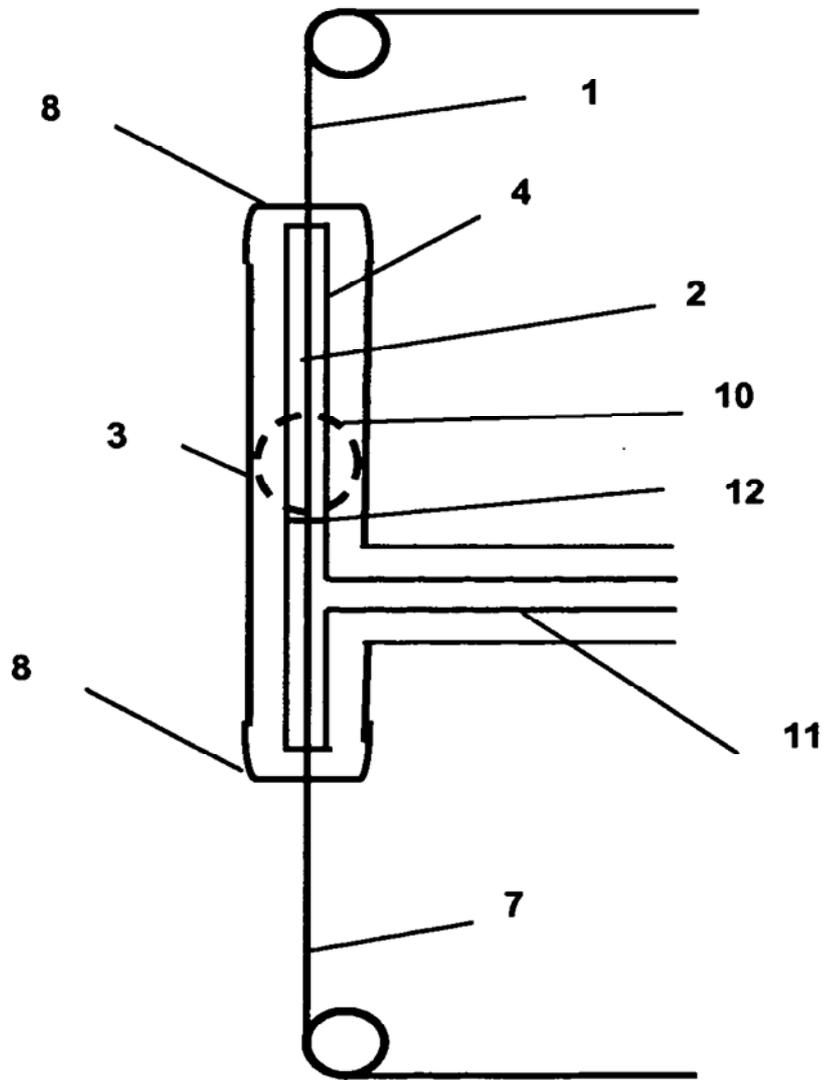


Fig. 3

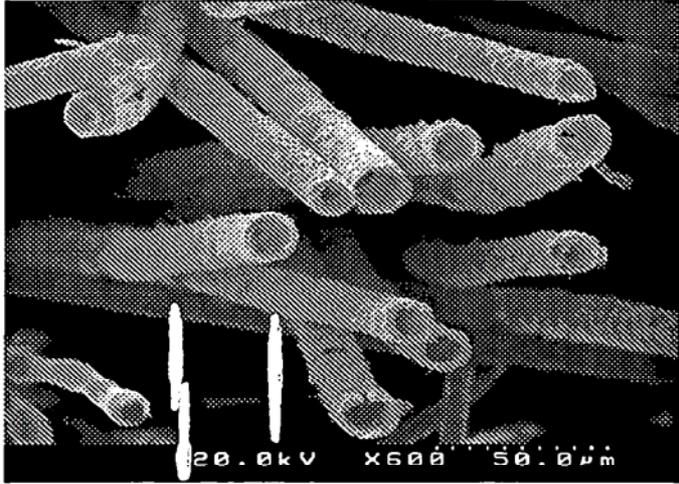


Figura 4

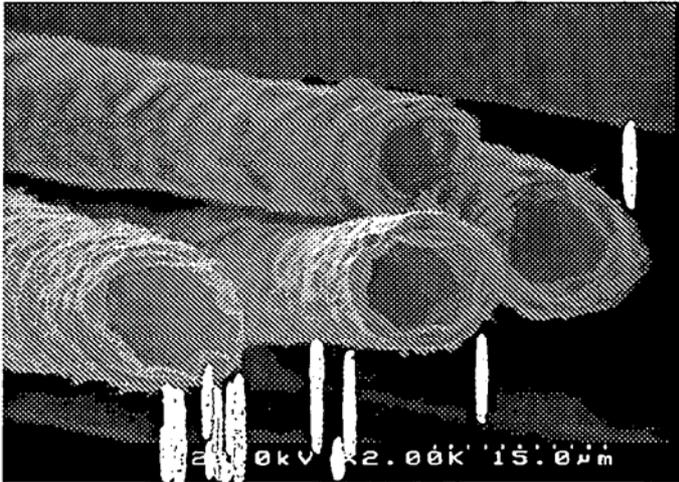


Figura 5

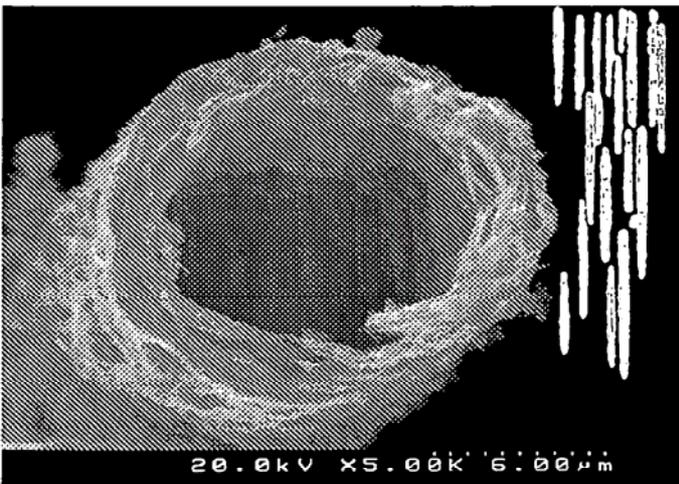


Figura 6

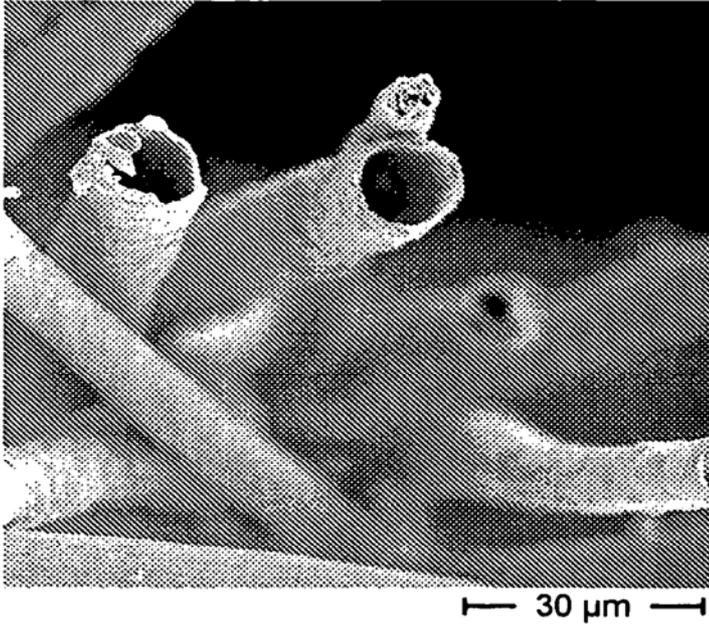


Figura 7

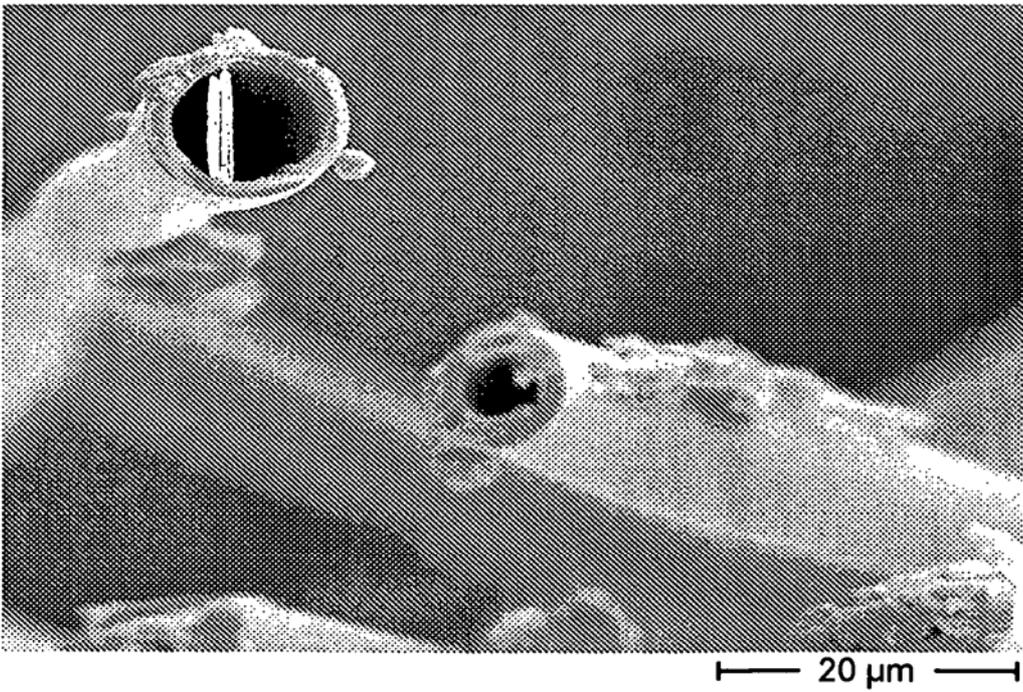


Figura 8