



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 095**

51 Int. Cl.:
D01F 9/14 (2006.01)
C07C 253/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09168453 .0**
96 Fecha de presentación : **24.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2159309**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2010**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de fibras de carbono.**

30 Prioridad: **25.08.2008 FR 08 55703**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.10.2011

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es: **Plee, Dominique**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 095 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 de fabricación de fibras de carbono

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de fibras de carbono a partir de materias primas renovables, así como a las fibras susceptibles de obtenerse según este procedimiento.

10 Las fibras de carbono son materiales constituidos por fibras muy finas de 5 a 10 micras de diámetro de las que el carbono es el elemento químico principal. Otros átomos están generalmente presentes tales como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y, con menor frecuencia, azufre. Los átomos de carbono están unidos entre sí y forman cristales de tipo gráfitico más o menos paralelos al eje de la fibra. Varios miles de estas fibras están trenzadas juntas para formar un cordón. Estos cordones pueden utilizarse solos o ponerse en forma de un tejido.

15 Las fibras de carbono son uno de los materiales cuyo desarrollo es el más rápido hoy en día. Utilizadas como refuerzos de materiales termoendurecibles tales como las resinas epoxídicas y las resinas de poliéster reticuladas, o como agentes de mejora de determinados termoplásticos tales como las poliamidas, permiten en efecto obtener compuestos muy resistentes con respecto a su peso e incluso a menudo más resistentes que el acero por unidad de peso.

20 Estos compuestos presentan por tanto módulos de tracción muy buenos, una resistencia a la rotura muy alta y un pequeño coeficiente de dilatación térmica. Pueden sustituir a los metales en muchas aplicaciones, por ejemplo piezas de aviones o de vehículos espaciales, en los equipamientos deportivos (raquetas de tenis y palos de golf) y en las resinas estructurales empleadas en los aerogeneradores. Las fibras de carbono también encuentran aplicaciones en la filtración de gases a alta temperatura, como agentes antiestáticos, como electrodos
25 especializados debido a su resistencia a la corrosión, como refuerzo de los depósitos de gas a presión, concretamente para el almacenamiento de hidrógeno.

30 El origen de las fibras de carbono data de 1958, fecha en la que se propusieron por Union Carbide. Las primeras fibras eran de calidad mediocre pero se obtuvieron mejoras rápidas utilizando el poliacrilonitrilo (PAN) como precursor. Según el precursor, las fibras no son idénticas: las obtenidas a partir de PAN son más turboestráticas, con planos gráfiticos que presentan un ángulo no nulo entre sí y que se plisan de manera aleatoria. Las fibras obtenidas a partir de brea son gráficas después del tratamiento térmico a más de 2200°C. Las fibras obtenidas a partir de estos diferentes precursores también tienen propiedades diferentes. Por tanto, las obtenidas a partir de PAN
35 presentan en general una mejor resistencia a la rotura.

La síntesis de fibras de carbono a partir de PAN comprende normalmente una etapa de cocción de la fibra a 300°C aproximadamente, con el fin de oxidarla ligeramente, después de lo cual la fibra se coloca en una atmósfera inerte bajo argón o nitrógeno a una temperatura del orden de 2000°C en un horno eléctrico. Después de esta etapa, la fibra
40 contiene del orden del 95% de carbono. Un tratamiento posterior a una temperatura más alta aumenta su conductividad térmica y su módulo.

Por tanto se sabe que las fibras de carbono son productos muy costosos en energía, debido a las altas temperaturas necesarias durante su fabricación. Este consumo de energía no se compensa por su capacidad para permitir la
45 fabricación de vehículos más ligeros y disminuir en consecuencia el consumo energético en las aplicaciones de transporte.

En los países en los que la producción eléctrica proviene en su mayoría del consumo de recursos fósiles, este gasto energético está acompañado por un aumento de la emisión de gases de efecto invernadero, particularmente perjudicial para el medio ambiente. Para reducir esta emisión, no es fácil actuar sobre el procedimiento de síntesis
50 de las fibras de carbono. En cambio, parece posible emplear materias primas de menor impacto medioambiental que el PAN utilizado clásicamente en la síntesis de fibras de carbono, en particular materias primas renovables o procedentes de los recursos biológicos.

En este contexto, la presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de síntesis de fibras de carbono a partir de materias primas de origen renovable o de recursos biológicos.

Más precisamente, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de fibras de carbono, que comprende:

- 60 a) sintetizar acroleína a partir de glicerol de origen vegetal,
b) amoxidar la acroleína para obtener acrilonitrilo,
c) polimerizar acrilonitrilo en homo- o copolímero de acrilonitrilo (PAN),
65

d) transformar PAN en fibras de PAN,

e) oxidar parcialmente las fibras de PAN, y

5 f) carbonizar las fibras de PAN parcialmente oxidadas.

Este procedimiento se describirá ahora con más detalle. Conviene observar, de modo preliminar, que puede comprender otras etapas que las mencionadas anteriormente y en particular una o más etapas preliminares a la etapa (a), una o más etapas posteriores a la etapa (f) y/o una o más etapas intermedias, mientras estas etapas no afecten negativamente el conjunto del procedimiento, en particular al rendimiento y/o a la calidad de las fibras de carbono obtenidas.

En la primera etapa del procedimiento según la invención, se forma acroleína a partir de glicerol de origen vegetal.

15 Según una forma de ejecución preferida de la invención, el glicerol utilizado en la etapa (a) se obtiene como subproducto de una transesterificación de triglicéridos de origen vegetal. Una reacción clásica de transesterificación pone en práctica, en efecto, un monoalcohol lineal C₁-C₁₀, tal como metanol o etanol, o un monoalcohol cíclico C₃-C₆, que se utiliza para hacerlo reaccionar con triglicéridos para obtener ésteres alquílicos de alcoholes C₁-C₁₀ y glicerol. Los triglicéridos son compuestos de fórmula: R₁-CO-O-CH₂-CH(OCO-R₂)-CH₂-O-CO-R₃, en los que R₁ a R₃ designan grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o (poli)insaturados, C₁₀-C₃₀, por ejemplo C₁₂-C₁₈, que son un constituyente importante de los aceites y grasas vegetales tales como aceite de palma, aceite de linaza, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de girasol, aceite de soja o aceite de colza. Este último se transesterifica concretamente en la fabricación del biodiésel recomendado como carburante en sustitución de los combustibles fósiles. El glicerol utilizado según la invención puede ser por tanto un subproducto en la fabricación de biodiésel a partir de aceite vegetal. A modo indicativo, se obtiene aproximadamente 1 tonelada de glicerol a partir de 10 toneladas de triglicéridos de ácidos grasos.

La etapa de transesterificación se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 20 a 150°C, preferiblemente de 25 a 100°C, más preferiblemente de 25 a 80°C, por ejemplo durante una duración de 4 a 8 horas, en presencia de catalizadores ácidos o básicos, preferiblemente en presencia de un catalizador básico tal como el metóxido de sodio o de potasio, en un disolvente tal como metanol, en un reactor agitado (en particular bajo fuerte cizallamiento) o de lecho fijo o fluidizado. En una variante, la transesterificación puede realizarse en presencia de metanol supercrítico a alta temperatura y presión. En general, todos los reactivos se deshidratan para evitar la saponificación de los triglicéridos y permitir una separación más fácil del glicerol.

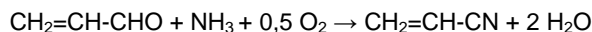
En la etapa (a) del procedimiento según la invención, el glicerol se deshidrata en acroleína en fase líquida o en fase gaseosa. Según una forma de ejecución preferida de la invención, la deshidratación del glicerol en acroleína se efectúa a 250-350°C y a de 1 a 5 bares, en presencia de oxígeno molecular y ventajosamente de un catalizador sólido ácido, tal como se describe en la solicitud WO 2006/087083, preferiblemente en presencia de un catalizador del tipo ácido fuerte que tiene un índice de acidez de Hammett Ho comprendido entre -9 y -18, tal como se describe en la solicitud WO 2006/087084.

En una variante, la deshidratación del glicerol puede realizarse tal como se describe en la solicitud US 2008/119663, mediante calentamiento a una temperatura que oscila de 250 a 400°C, preferiblemente de 260 a 300°C. En el caso de una reacción en fase líquida, se ajusta la presión, por ejemplo entre 1 y 50 bares, para mantener el medio de reacción en estado líquido. Un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo, y/o sales de ácidos minerales, tales como los (hidrogeno)sulfatos de potasio o de sodio, pueden utilizarse para acelerar la reacción. Por tanto, puede recurrirse a un catalizador ácido homogéneo tal como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido toluenosulfónico o ácido metanosulfónico o a un catalizador heterogéneo tal como una zeolita de tipo HZSM-5 o MCM-22, óxidos metálicos, tales como óxido de aluminio, recubiertos de un ácido inorgánico tal como ácido fosfórico, o una resina intercambiadora de iones. En una variante, es posible utilizar biocatalizadores tales como lipasas o esterasas.

La presente descripción no excluye que el glicerol pueda deshidratarse en acroleína simultáneamente a su formación a partir de los triglicéridos, en presencia de un catalizador de deshidratación tal como se ha descrito anteriormente, tal como se enseña en el documento US 2008/0119663. Convendrá en ese caso proceder luego a una separación de la acroleína del medio de reacción mediante cualquier medio adecuado, por ejemplo, mediante destilación, extracción, separación de fases o con la ayuda de membranas. No obstante, se prefiere que las etapas de transesterificación y de deshidratación se lleven a cabo por separado, con el fin de optimizar el rendimiento en acroleína. Para ello, el glicerol se extrae ventajosamente del medio de reacción de transesterificación por destilación, separación por membrana o separación de fases. Eventualmente, puede purificarse a continuación para eliminar los jabones, sales y bases que contiene en pequeña cantidad, antes de transformarse en acroleína.

La acroleína producida en la etapa (a) del procedimiento según la invención se somete luego, en la etapa (b), a una amoxidación para obtener acrilonitrilo, según el siguiente esquema de reacción:

65



Esta etapa de amoxidación la conoce bien el experto en la técnica y puede llevarse a cabo concretamente a 200-450°C haciendo pasar una mezcla de acroleína, amoníaco, aire y gas inerte sobre un catalizador constituido por una o más sales oxigenadas de arsénico y de elementos menos electronegativos. Un procedimiento de este tipo se describe en la solicitud FR 1 410 967. En una variante, puede realizarse tal como se describe en el documento DE-1 070 170, utilizando un catalizador a base de molibdeno, a una temperatura de 250-350°C, o tal como se describe en el documento US-3.094.552, haciendo pasar la mezcla de reacción sobre un catalizador a base de estaño y de antimonio, a una temperatura de 300-550°C, o incluso tal como se describe en la patente GB-709 337, en presencia de un catalizador constituido por una mezcla de sílice, óxido de molibdeno y ácido fosfórico, a una temperatura de 250-600°C.

El acrilonitrilo así obtenido se polimeriza, en la etapa (c) del procedimiento según la invención. El acrilonitrilo puede homopolimerizarse o, según una forma de ejecución preferida de la invención, copolimerizarse con al menos otro monómero, preferiblemente un monómero acrílico, es decir de un monómero de ácido (met)acrílico o de éster alquímico de ácido (met)acrílico, tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo o ácido acrílico. En efecto, mientras no represente más del 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros que van a polimerizarse, este comonómero permite un mejor control de los efectos térmicos en la etapa (e) posterior (Gupta, A.K. y al., JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. C31, 1991). Este comonómero puede ser en sí mismo de origen renovable. Por tanto, el ácido acrílico puede obtenerse a partir de glicerol y metacrilato de metilo puede incorporarse por su síntesis de acetona y metanol de origen renovable. El acrilato de metilo se prefiere para su uso en la presente invención, ya que es muy próximo en polaridad al acrilonitrilo.

La (co)polimerización del acrilonitrilo puede realizarse de manera clásica, mediante polimerización radicalaria en disolución, utilizando un disolvente de tipo dimetilsulfóxido (DMSO) o dimetilformamida (DMF), eventualmente en presencia de un activador tal como azobisisobutironitrilo (AIBN) o de un éster de ácido azocarboxílico, tal como se describe en la solicitud de patente US 2004/068069. En una variante, la (co)polimerización del acrilonitrilo puede efectuarse en dispersión acuosa en presencia de tiocianato de sodio, de cloruro de cinc o de perclorato de sodio, por ejemplo. Se describen procedimientos de polimerización que pueden utilizarse concretamente en "Polymerización of acrylic fibers", Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 1, págs. 334-338, 1985. El homo- o copolímero obtenido, designado por PAN, tiene en general un peso molecular promedio en peso del orden de 80.000 a 120.000 g/mol.

Este PAN se pone a continuación en forma de fibras en la etapa (d) del procedimiento según la invención. Esta etapa puede ponerse en práctica de diversas maneras.

Según un método, se mezcla el PAN con al menos un plastificante tal como un carbonato de alquilo, en particular el carbonato de etileno (éster de etilenglicol y de ácido carbónico), se calienta a 110-160°C para ablandarlo y se inyecta a través de una hilera fina, para que vuelva a caer en un baño, constituido, por ejemplo, por agua, donde coagula y se solidifica en forma de fibras. Este procedimiento es exactamente similar al que se utiliza para fabricar fibras acrílicas textiles.

Según otro método, se disuelve el PAN en un disolvente (DMSO, DMF, DMA o disolución acuosa de sales inorgánicas) y se inyecta mediante una hilera fina en una cámara de recepción u horno de secado en el que, después de la evaporación del disolvente, el polímero forma una fibra sólida.

En todos los casos, las fibras así obtenidas se lavan y se estiran hasta obtener el diámetro de fibra deseado. El estiraje permite además alinear las especies moleculares, lo que facilitará a continuación, durante la carbonización, una formación correcta de enlaces carbono-carbono y garantizará a la fibra una gran solidez.

Antes de la carbonización propiamente dicha, las fibras necesitan modificarse ligeramente de manera química con el fin de convertir su disposición atómica hacia una estructura más reticulada. Esta operación denominada de estabilización o de oxidación parcial constituye la etapa (e) del procedimiento según la invención.

Esta operación se realiza calentando a 200-300°C durante unas decenas de minutos las fibras de PAN en presencia de aire. De esta manera, la fibra modifica su disposición atómica y se crean funciones polares de superficie; pasa de un estado plástico a un estado infusible térmicamente estable. Al ser esta reacción exotérmica, conviene encargarse de controlar las transferencias térmicas ya que podría producirse una reacción violenta.

Después de la operación de estabilización, se realiza la carbonización propiamente dicha, que constituye la etapa (f) del procedimiento según la invención, calentando las fibras procedentes de la etapa (e) a una temperatura comprendida entre 1200 y 1500°C en un horno purgado con un gas inerte y mantenido a una presión superior a la presión atmosférica, con el fin de impedir que el aire entre en el horno.

Durante la carbonización, la mayoría de los átomos, a excepción del carbono, se expulsan en forma de vapor de agua para el oxígeno y el hidrógeno, de amoníaco y de cianuro de hidrógeno para los átomos de nitrógeno, de

5 nitrógeno gaseoso, de monóxido y dióxido de carbono que proviene de las funciones polares de superficie. La expulsión de estos átomos permite que el carbono se organice en forma microcristalina creando fuertes enlaces. La carbonización puede efectuarse eventualmente en dos etapas, con dos temperaturas diferentes, para un mejor control del conjunto del procedimiento. La primera etapa de carbonización puede efectuarse así a 400-800°C, alargándose eventualmente la fibra durante esta etapa.

Después de esta etapa de carbonización, se obtiene fibras denominadas de "alta resistencia" o "módulo intermedio" según la temperatura de tratamiento. Una etapa de grafitización posterior entre 2000 y 3000°C permite obtener eventualmente fibras denominadas de "alto módulo".

10 Después de la carbonización/grafitización, pueden ponerse en práctica otras etapas, con vistas a mejorar el contacto de la fibra con la matriz en la que se incorporará. Por tanto puede oxidarse ligeramente su superficie, o bien mediante tratamiento en presencia de aire o de dióxido de carbono, o bien mediante tratamiento en fase líquida con hipoclorito de sodio, ácido nítrico o una disolución de ácido sulfúrico, de sosa y de bicarbonato de amonio, por ejemplo. Todas estas operaciones tienen que controlarse bien para evitar la creación de defectos de superficie que provocarían adhesiones defectuosas en las matrices.

15 Las fibras también pueden someterse a un tratamiento de apresto que pretende protegerlas durante su transporte, su tejido o su arrollamiento. Este tratamiento consiste en aplicar en las fibras un material de revestimiento elegido para ser compatible con los agentes de adhesión utilizados en la fabricación de los materiales compuestos y que puede seleccionarse, por ejemplo, de entre las resinas epoxídicas, los poliésteres o los poliuretanos.

20 La presente invención también tiene por objeto las fibras de carbono susceptibles de obtenerse según el procedimiento descrito anteriormente.

25 Estas fibras de carbono se caracterizan porque comprenden una cantidad no despreciable de carbono de origen renovable o de origen biológico o incluso de origen contemporáneo, es decir de ^{14}C . En efecto, todas las muestras de carbono extraídas de organismos vivos, y en particular de la materia vegetal utilizada en la primera etapa del procedimiento según la invención, son una mezcla de tres isótopos: ^{12}C , ^{13}C y ^{14}C en una razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ mantenida constante mediante el intercambio continuo del carbono con el entorno y que es igual a $1,2 \times 10^{-12}$. Aunque el ^{14}C sea radiactivo y aunque su concentración disminuya por tanto a lo largo del tiempo, su semivida es de 5730 años, de manera que se estima que el contenido en ^{14}C es constante desde la extracción de la materia vegetal hasta la fabricación de las fibras e incluso hasta el final de su uso.

30 Más precisamente, se considera que las fibras de carbono según la invención tienen una razón isotópica de su contenido en ^{14}C con respecto a su contenido en ^{12}C que es superior a 10^{-12} , donde C^{14} representa el isótopo de 6 protones y 8 neutrones mientras que C^{12} representa el isótopo estable de 6 protones y 6 neutrones pero que es como mucho igual a $1,2 \times 10^{-12}$. Una fibra de carbono que contiene el 100% de carbono de origen renovable contiene como mucho $1,2 \times 10^{-12}$ de ^{14}C .

35 El contenido en ^{14}C de las fibras de carbono puede medirse según técnicas bien conocidas de datación de restos arqueológicos, de bosques antiguos, de huesos, de turba o incluso de conchas. Puede medirse, por ejemplo, según las siguientes técnicas:

40 - Mediante espectrometría de centelleo líquido: este método consiste en contar partículas "beta" procedentes de la desintegración del ^{14}C . Se mide la radiación beta procedente de una muestra de masa conocida (número de átomos de carbono conocido) durante un tiempo determinado. Esta "radiactividad" es proporcional al número de átomos de ^{14}C , que puede determinarse por tanto. El ^{14}C presente en la muestra emite radiaciones beta, que en contacto con el líquido de centelleo (centelleador) da origen a fotones. Estos fotones tienen energías diferentes (comprendidas entre 0 y 156 Kev) y forman lo que se denomina un espectro de ^{14}C . Según dos variantes de este método, el análisis se refiere o bien al CO_2 producido previamente por la muestra carbonada en una disolución absorbente adecuada, o bien al benceno después de una conversión previa de la muestra carbonada en benceno.

45 - Mediante espectrometría de masas: la muestra se reduce en grafito o en CO_2 gaseoso, y se analiza luego en un espectrómetro de masas. Esta técnica utiliza un acelerador y un espectrómetro de masas para separar los iones de ^{14}C de los ^{12}C y determinar por tanto la razón de los dos isótopos.

50 Estos métodos de medición del contenido en ^{14}C de materiales se describen precisamente en las normas ASTM D 6866 (concretamente D6866-06) y en las normas ASTM D 7026 (concretamente 7026-04). Estos métodos miden la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de una muestra y la comparan con la razón $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de una muestra de referencia de origen 100% renovable, para dar un porcentaje relativo de carbono de origen renovable en la muestra.

55 Por tanto la presente invención también tiene por objeto fibras de carbono que presentan una razón isotópica de su contenido en ^{14}C con respecto a su contenido en ^{12}C que es superior a 2×10^{-11} , por ejemplo superior a 5×10^{-11} y mejor a 10^{-12} , y como mucho igual a $1,2 \times 10^{-12}$.

5 Las fibras de carbono según la invención pueden utilizarse en todas las aplicaciones en las que habitualmente se ponen en práctica, concretamente para el refuerzo de materiales compuestos, en particular en la fabricación de piezas de aviones o de vehículos espaciales, de equipamientos deportivos (raquetas de tenis y palos de golf) y de aerogeneradores; en la filtración de gases a alta temperatura; como agentes antiestáticos; como electrodos especializados; o como refuerzo de depósitos de gas a presión, concretamente para el almacenamiento de hidrógeno.

10 Por tanto, la presente invención también tiene por objeto estos usos de las fibras de carbono descritas anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de fibras de carbono, que comprende:
 - 5 a) sintetizar acroleína a partir de glicerol de origen vegetal,
 - b) amoxidar la acroleína para obtener acrilonitrilo,
 - 10 c) polimerizar acrilonitrilo en homo- o copolímero de acrilonitrilo (PAN),
 - d) transformar PAN en fibras de PAN,
 - e) oxidar parcialmente las fibras de PAN, y
 - 15 f) carbonizar las fibras de PAN parcialmente oxidadas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el glicerol utilizado en la etapa (a) se obtiene como subproducto de una transesterificación de triglicéridos de origen vegetal.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el glicerol se obtiene como subproducto en la fabricación de biodiésel a partir de aceite vegetal.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el glicerol se deshidrata en acroleína, en la etapa (a), mediante calentamiento a una temperatura que oscila de 250 a 400°C, preferiblemente de 260 a 300°C.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el acrilonitrilo se copolimeriza, en la etapa (c), con al menos un comonomero acrílico tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo o ácido acrílico.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el comonomero no representa más del 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros que van a polimerizarse.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, en la etapa (e), la oxidación parcial de las fibras de PAN se realiza calentando las fibras a 200-300°C durante algunos minutos en presencia de aire.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque, en la etapa (f), la carbonización de las fibras de PAN se efectúa calentando las fibras a una temperatura comprendida entre 1200 y 1500°C en un horno purgado con un gas inerte y mantenido a una presión superior a la presión atmosférica.
- 40 9. Fibras de carbono susceptibles de obtenerse según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 10. Fibras de carbono que presentan una razón isotópica de su contenido en ^{14}C con respecto a su contenido en ^{12}C que es superior a 5×10^{-11} y mejor a 10^{-12} .
- 50 11. Uso de las fibras de carbono según la reivindicación 9 ó 10, para el refuerzo de materiales compuestos, en particular en la fabricación de piezas de aviones o de vehículos espaciales, de equipamientos deportivos (raquetas de tenis y palos de golf) y de aerogeneradores; en la filtración de gases a alta temperatura; como agentes antiestáticos; como electrodos especializados; o como refuerzo de depósitos de gas a presión, concretamente para el almacenamiento de hidrógeno.