

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 851**

21 Número de solicitud: 201001483

51 Int. Cl.:
D06M 10/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **19.11.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
14.06.2012

71 Solicitante/s: **FUNDACIÓN IMDEA MATERIALES
c/ Profesor Aranguren, s/n
28040 Madrid, ES
FUTURE FIBRES RIGGING SYSTEMS**

72 Inventor/es: **Molina Aldareguía, Jon Mikel;
Tamargo Martínez, Katia;
González Martínez, Carlos Daniel;
Llorca Martínez, Francisco Javier y
Lorenzo Villafranca, Eduardo**

74 Agente/Representante:
Arizti Acha, Mónica

54 Título: **Procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO y fibras de PBO obtenidas mediante dicho procedimiento.**

57 Resumen:

Procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO y fibras de PBO obtenidas mediante dicho procedimiento.

El procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras PBO y fibras de PBO obtenidas mediante dicho procedimiento se refiere a un procedimiento para mejorar el comportamiento frente a la compresión axial de fibras poliméricas de PBO mediante un tratamiento de plasma frío en nitrógeno, así como a las fibras de PBO obtenidas mediante dicho procedimiento con una mejor resistencia a la compresión axial. El procedimiento de la invención destinado a mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO se basa en la modificación superficial de las fibras de PBO mediante su exposición a un plasma durante 1 a 10 minutos a potencias comprendidas entre 70 y 150 W utilizando nitrógeno de elevada pureza como gas de tratamiento.

ES 2 382 851 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO y fibras de PBO obtenidas mediante dicho procedimiento.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO (poli(*p*-fenilen-benzobisoxazol) así como a las fibras de PBO obtenidas mediante dicho procedimiento.

Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar el comportamiento frente a la compresión axial de fibras poliméricas de PBO mediante un tratamiento superficial de plasma frío en nitrógeno, así como a las fibras de PBO obtenidas mediante dicho procedimiento con una mejor resistencia a la compresión axial.

Como campos de aplicación acordes con sus propiedades se pueden mencionar prendas protectoras, productos con gran resistencia térmica y química, materiales compuestos y elementos de tensión.

Descripción del estado de la técnica

Las fibras de PBO pertenecen a la categoría general de fibras poliméricas rígidas. Estas fibras son hiladas utilizando la técnica de hilado por humidificación de un hilo seco a partir de una solución de líquido cristalino liotrópico (normalmente a 100°C) en ácido fosfórico, empleándose agua a temperatura ambiente como coagulante. Las fibras son lavadas, secadas y tratadas térmicamente bajo tensión a 500-700°C desde unos pocos segundos a varios minutos bajo atmósfera de nitrógeno. La fibra resultante está altamente ordenada y posee una estabilidad térmica y un módulo de tracción más elevados que cualquier fibra polimérica conocida (Antonio Miravete, "Materiales Compuestos", Ed. Reverté, febrero 2004).

Las fibras de poli(*p*-fenilenbenzobisoxazol) o PBO destacan en el mercado por sus excelentes propiedades mecánicas específicas, tales como elevada resistencia y rigidez mecánica y ligereza, caracterizándose tales fibras por presentar una elevada relación longitud/sección transversal. No obstante, al tratarse de un material anisótropo, son especialmente sensibles a fenómenos de compresión longitudinal y transversal cuando son utilizadas como elementos estructurales. En ese sentido, los estados tensionales pueden llegar desencadenar el fenómeno denominado "fatiga por compresión". Esto es debido a que su resistencia a la compresión es un orden de magnitud inferior a la de tensión.

La patente estadounidense número US-5331064, "Polybenzazole compositions containing pendant poly(aromatic sulfide) moieties", de So y col., describe un procedimiento que permite incrementar al menos en un 10% la resistencia a la compresión de la fibra de PBO mediante la síntesis de fibras de PBO funcionalizadas con sustituyentes de PPS (sulfuro de polifenileno). Sin embargo, con este proceso la estabilidad térmica del material de partida disminuye en al menos unos 150°C.

La solicitud internacional PCT número WO-0303378-A1, "Polybenzazole fiber", de Kitagawa, Tooru y col., describe un fibra de polibenzozazol con una mejor resistencia a la compresión infiltrando en la estructura de PBO nanotubos de carbono de dimensiones características. Con este procedimiento se evita que se produzca un deterioro de las propiedades de tracción de la fibra. Sin embargo, el hecho de utilizar nanotubos de carbonos en el proceso de síntesis encarece un material de por sí caro, como es la fibra de PBO.

La patente estadounidense US-5174940, "Method of extruding a single polymeric fiber", de Kumar y col., describe un procedimiento de extrusión de una única fibra polimérica donde, introduciendo variaciones en el proceso de hilado, se consigue incrementar la resistencia a la compresión. No obstante, no se reporta ningún dato al respecto ni referente a otras propiedades del material.

Asimismo, varias han sido las investigaciones encaminadas a aumentar la resistencia a la compresión de las fibras de PBO. En líneas generales, la estrategia adoptada se basa en intensificar y/o incrementar el número de interacciones entre cadenas poliméricas vecinas, lo que se ha conseguido:

- i) sintetizando fibras de PBO funcionalizadas con grupos metilo (Prog. Polym. Sci. 25, 137-157, 2000.), tiofenilo (Prog. Polym. Sci. 25, 137-157, 2000.) y grupos alcohol (Int. J. Mol. Sci. 9, 2159-2168, 2008; Carbohydrate Polymers 78, 364-366, 2009);
- ii) endureciendo la superficie de la fibra ya sea por el empleo de una matriz termoestable (Prog. Polym Sci. 25, 137-157, 2000) o recubriendo el material con un material cerámico (Polymer 32, 1816-1820, 1991); e
- iii) incorporando un nuevo componente a la reacción de síntesis, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, y modificando las condiciones de condensación (J. of Polymer Sci: Part A 35, 3457-3466, 1997).

Sin embargo, tales tratamientos contribuyen a un deterioro importante de las propiedades de tensión del material (por encima del 25%).

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es, por tanto, un procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO con cuya aplicación se consigue mejorar esencialmente la resistencia a la compresión de dichas fibras sin que presente los inconvenientes anteriormente mencionados, es decir, sin que se deterioren otras propiedades mecánicas de las fibras.

Es igualmente objeto de la invención el producto de fibras de PBO obtenido mediante dicho procedimiento, producto de fibra de PBO en el que la resistencia a la compresión axial aumenta en un 40% a la vez que se conservan las excelentes propiedades de tensión del material de partida.

Para ello, la presente invención proporciona un procedimiento para mejorar el comportamiento frente a la compresión axial de fibras poliméricas de PBO mediante un tratamiento superficial de plasma frío en nitrógeno. Como es sabido, un plasma se define como un gas parcialmente ionizado que contiene electrones, iones, radicales libres, moléculas en estado neutro y excitado y fotones de diferentes energías que van desde el UV al infrarrojo lejano. Los plasmas se pueden generar por la acción sobre un gas de elevadas temperaturas o campos electromagnéticos muy intensos. Una de las aplicaciones de la tecnología de plasma consiste en modificar las propiedades superficiales (químicas y/o topográficas) del material tratado a consecuencia de reacciones químicas de reticulación y/o de eliminación.

En ese sentido, los plasmas fríos suscitan gran interés debido a su elevada energía electrónica media (~ 5 eV), que permite que tengan lugar reacciones, a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, entre especies reactivas que, de otra manera, sólo se producirían a temperaturas muy elevadas ($10^3 - 10^4$ K). Existen diferentes formas de inducir la ionización del gas en función de la tecnología aplicada: descarga luminiscente, descarga corona y descarga de barrera dieléctrica. La descarga luminiscente generada en condiciones de presiones reducidas es la que garantiza mayor uniformidad, flexibilidad y reproducibilidad en el tratamiento.

El procedimiento de la invención destinado a mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO se basa en la modificación superficial de las fibras de PBO mediante su exposición a un plasma de nitrógeno. Más en particular, y de acuerdo a un ejemplo de realización, dicha exposición dura entre 1 y 10 minutos a potencias comprendidas entre 70 y 150 W utilizando nitrógeno de elevada pureza como gas de tratamiento.

Breve descripción de las figuras

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, de un juego de imágenes, en los que con carácter ilustrativo y no limitativo se ha representado lo siguiente:

La figura número 1 muestra una secuencia de micrografías (a-c) de MEB tomadas para una fibra de PBO durante un ensayo de doblado. Dicho ensayo se realiza para evaluar la resistencia a compresión de la fibra.

La figura número 2 muestra la misma secuencia de micrografías (a-c) de MEB de la figura 1 a un aumento mayor.

Descripción preferente de realización

A continuación, se describirán detalladamente los objetos de la invención en base a un ejemplo de realización de la misma en el que se ha utilizado como material de partida fibra de PBO producida por la compañía japonesa Toyobo bajo el nombre comercial Zylon[®] HM y haciendo referencia a la Figura 1 adjunta, en la cual se muestran micrografías de MEB tomadas para una fibra de PBO durante un ensayo de doblado (secuencia a-c).

Aunque como ejemplo de realización de la presente invención se parte de la fibra de PBO anteriormente mencionada para la aplicación del procedimiento de la invención, el especialista en la materia entenderá que tal procedimiento se podrá aplicar igualmente o con mínimas variaciones a diversas otras fibras de PBO diferentes a las empleadas en dicho ejemplo de realización.

En el ejemplo de realización del procedimiento según la invención se empleó un procesador de plasma microondas que consta de un magnetrón, una fuente de alto voltaje y un sistema de transferencia de energía. El campo de microondas que se genera gracias al magnetrón, se transfiere mediante una guía de ondas hacia el reactor de cuarzo cilíndrico donde se coloca la muestra utilizando un soporte de vidrio.

El campo de microondas se genera gracias a un magnetrón y se transfiere mediante una guía de ondas hacia un reactor de cuarzo cilíndrico o cámara de descarga, en cuyo interior se produce el plasma y se coloca la fibra de PBO a tratar. Para asegurar la reproducibilidad de los resultados, en todos los casos las fibras fueron colocadas en el interior de la cámara de descarga de la misma manera.

Según el ejemplo de realización mencionado anteriormente, el procedimiento de la invención se desarrolla siguiendo las siguientes etapas:

En primer lugar se introduce la fibra de PBO en la cámara de descarga del procesador de plasma para, a continuación, generar un vacío, que se obtiene gracias a una bomba mecánica conectada a la cámara de descarga, hasta alcanzar una presión de aproximadamente 0,1 mbar. Alcanzada dicha presión, se introduce un gas de tratamiento en la cámara de la descarga a través de la correspondiente válvula de acceso. Antes de encender el plasma, se hace circular una corriente de nitrógeno de alta pureza como gas de tratamiento a través de la cámara durante un intervalo de tiempo que oscila entre 4 y 10 minutos. Transcurrido este tiempo, el plasma (descarga) se enciende por la acción de un alto voltaje, preferentemente de entre 70 y 150 W. Finalizado el tiempo de tratamiento (descarga), que oscila preferentemente entre 1 y 10 minutos, se restablece la presión en el interior de la cámara.

En este ejemplo de realización, el procesador de plasma está diseñado para realizar de forma automática las operaciones habituales de vacío previo, entrada del gas en la cámara hasta una presión prefijada, encendido y extinción del plasma finalizado el tratamiento. En caso de utilización de otro procesador de plasma que no disponga de estas funcionalidades, se dispondrán los medios necesarios para llevarlas a cabo mediante los dispositivos adecuados.

Con el fin de valorar los cambios con respecto al producto de partida de fibra de PBO, se llevaron a cabo ensayos para la medición de las propiedades mecánicas de tracción y de resistencia a la compresión de la fibra de PBO tratada mediante el procedimiento de la invención y su comparación con una fibra de PBO no tratada, tal como Zylon[®] HM.

Conservación de las propiedades mecánicas de tracción

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D 3379-75 (1989). Para ello, un único filamento de PBO tratado según el procedimiento de la invención se fijó sobre un soporte de cartulina. La velocidad de deformación fue de $0,01 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta alcanzar la rotura final de la fibra. En cada caso, se obtuvieron las curvas esfuerzo-deformación determinando la longitud inicial y el diámetro de la fibra ensayada. Para ello, se utilizó un proyector de perfiles y un microscopio electrónico de barrido (MEB), respectivamente.

Los resultados de este ensayo, mostrados en la Tabla 1, permiten comprobar que las propiedades mecánicas de tracción (esfuerzo máximo, σ , y deformación última) de la fibra tratada según el procedimiento de la invención conserva esencialmente sus propiedades originales.

TABLA 1

Propiedades mecánicas de tensión (σ y ϵ) de fibra PBO no tratada y fibra PBO tratada con el procedimiento de la invención

	σ (GPa)	ϵ (%)
Fibra de PBO no tratada	$4,8 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,3$
Fibra de PBO tratada	$4,3 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,3$

Resistencia a la compresión

La resistencia a compresión se determinó mediante un ensayo de doblado monitorizado *in situ* en el interior de un microscopio electrónico de barrido (MEB). En este ensayo, el modo de fallo de la fibra de PBO no tratada es considerado en el punto donde la tensión deja de distribuirse homogéneamente a lo largo del segmento de fibra doblado y comienza a acumularse en una zona estructuralmente dañada (véase la Figura 1). Se ha observado que, imponiendo una flexión a la fibra, aparece una serie de "kink bands" en el lado de la fibra sometida a compresión, a lo largo del segmento de fibra doblada. A medida que aumenta la curvatura de doblado, éstas se propagan a través de la sección transversal de la fibra hasta que producen una sección estructuralmente dañada, que adopta la forma de un codo. Dicha zona estructuralmente dañada es responsable de la pérdida de las propiedades mecánicas de la fibra PBO y por tanto la deformación a compresión crítica necesaria para la formación de dicha zona es una medida de la resistencia a la compresión de la fibra.

Los valores de deformación crítica a compresión ϵ_c obtenidos, mostrados en la Tabla 2, demuestran que la resistencia a la compresión de la fibra modificada con el procedimiento de la invención es considerablemente más elevada, particularmente un 40% más alta, que la correspondiente a la fibra de partida no tratada. Esto significa que la resistencia a la compresión de la fibra tratada ha aumentado considerablemente con el procedimiento según la invención.

ES 2 382 851 A1

TABLA 2

Deformación crítica a compresión obtenida para las fibras de PB no tratada con el procedimiento de la invención

5

	Fibra no tratada	Fibra tratada
ϵ_c (%)	1,7 \pm 0,1	2,4 \pm 0,5

15

20 A la vista de los resultados expuestos anteriormente, el procedimiento de la invención para mejorar el comportamiento frente a la compresión axial de fibras poliméricas de PBO mediante un tratamiento de plasma frío en nitrógeno permite obtener un producto de fibra PBO que, a la vez que conserva sus excelentes propiedades de tensión, permite aumentar la resistencia a compresión de la fibra de PBO en un 40%.

25 Entre otras, las ventajas derivadas de la aplicación del procedimiento según la invención así como del producto de fibra de PBO obtenido mediante dicho procedimiento, en comparación con los procedimientos y productos obtenidos de la técnica anterior, son, por ejemplo, un mejor control del grado de modificación superficial, un menor tiempo en la preparación y el tratamiento de la fibra de PBO, que no supera los 15 minutos, mayor facilidad de aplicación, reducción en gran medida del coste energético, puesto que no es necesario incorporar a la fibra otros materiales o emplear nuevos reactivos, menor coste de producción puesto que no se requiere optimizar toda la secuencia de procesado de la fibra (preparación de disoluciones, condiciones de hilado, etc.) y, asimismo, es importante señalar que la elevada estabilidad
30 térmica y resistencia química que caracterizan a la fibra de PBO se conservan tras la aplicación del procedimiento de la invención, manteniéndose los campos de aplicación a los que habitualmente está destinada la fibra de PBO.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 382 851 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO **caracterizado** porque la fibra se somete a un tratamiento superficial de exposición a un plasma de gas nitrógeno.
- 10 2. Procedimiento, según reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- introducción de fibra de PBO en la cámara de descarga de un procesador de plasma,
 - circulación de una corriente de gas de nitrógeno de tratamiento a través de la cámara, y
 - generación del plasma mediante la ionización del gas por la acción de un alto voltaje para el tratamiento de la fibra.
- 15 3. Procedimiento, según reivindicación 2, **caracterizado** porque adicionalmente comprende las siguientes etapas:
- 20 - generación de un vacío en la cámara hasta alcanzar una presión determinada una vez introducida la fibra en la cámara y
 - restablecimiento de la presión en el interior de la cámara tras haber tratado la fibra.
- 25 4. Procedimiento, según reivindicación 3, **caracterizado** porque la presión de vacío es de 0,1 mbar.
5. Procedimiento, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el gas es nitrógeno de alta pureza.
- 30 6. Procedimiento, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la corriente de gas circula entre 4 y 10 min. por la cámara.
7. Procedimiento, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el tiempo de tratamiento es de entre 1 y 10 min.
8. Procedimiento, según reivindicación 1, **caracterizado** porque el gas se ioniza mediante descarga luminiscente.
- 35 9. Procedimiento, según reivindicación 1, **caracterizado** porque la potencia oscila entre 70 y 150 W.
- 40 10. Fibra de PBO obtenida según el procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9 **caracterizado** porque que presenta una resistencia a la compresión al menos un 40% mayor que la misma fibra no tratada y porque mantiene sus propiedades mecánicas de tracción.

45

50

55

60

65

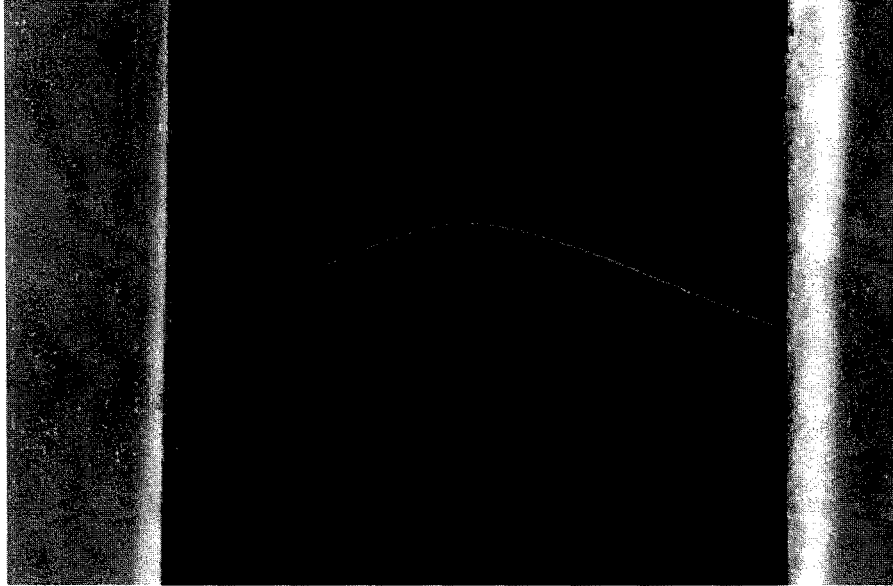


Figura 1 a)

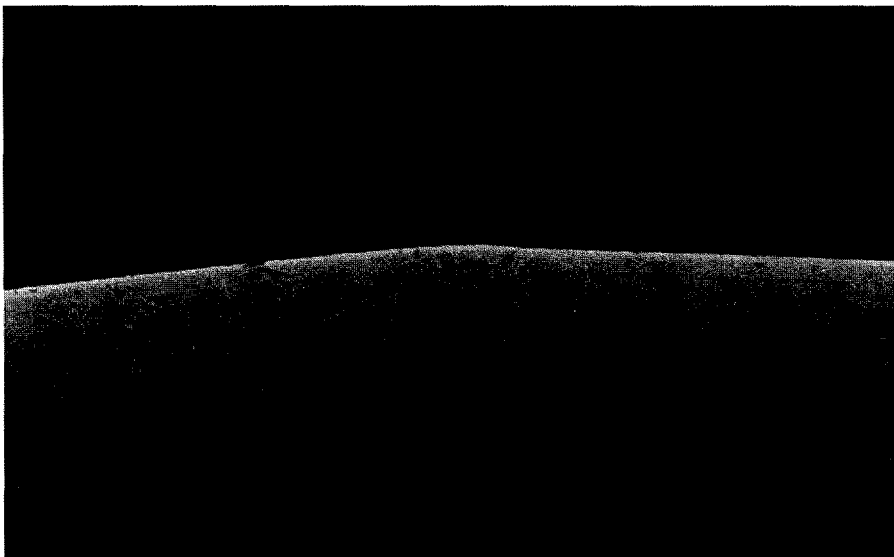


Figura 2 a)

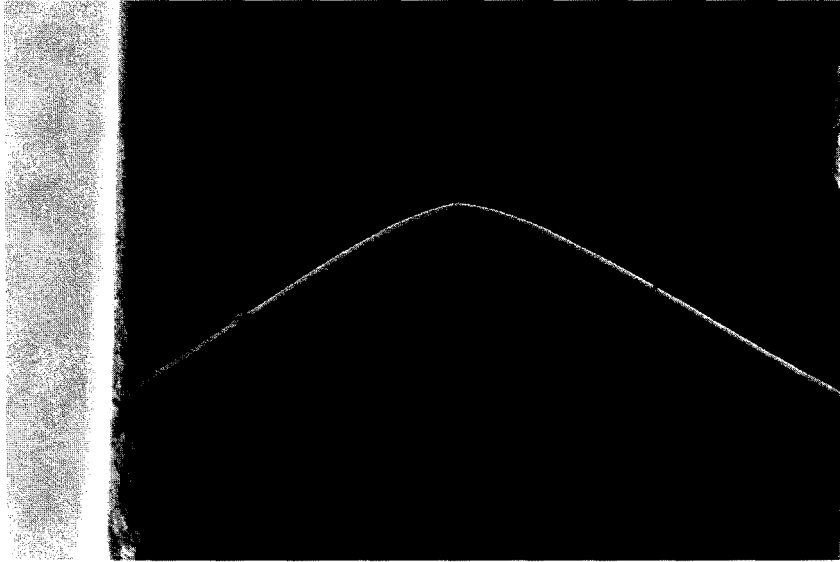


Fig. 1 b)

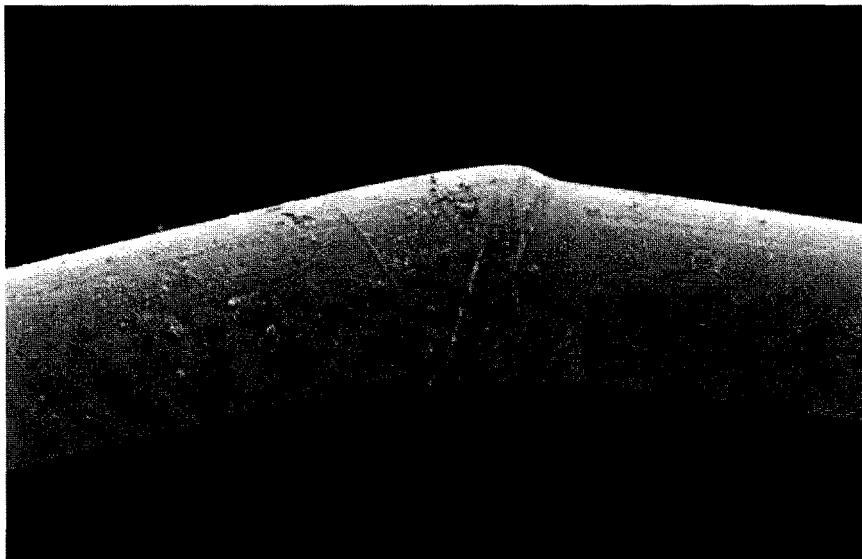


Fig. 2 b)

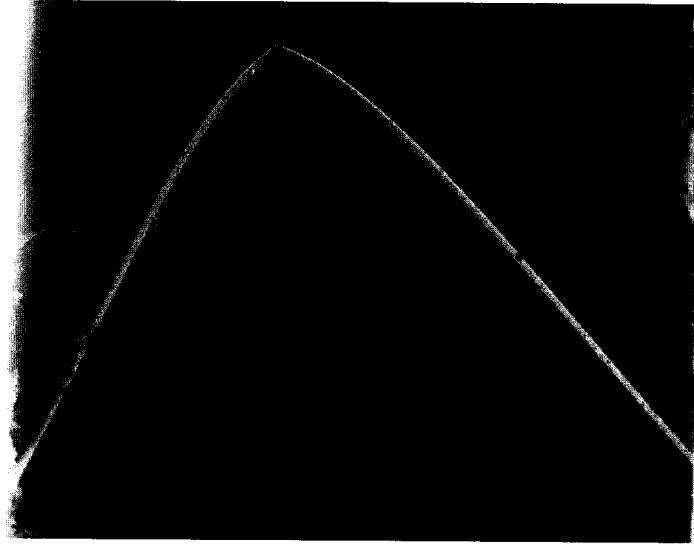


Fig. 1 c)

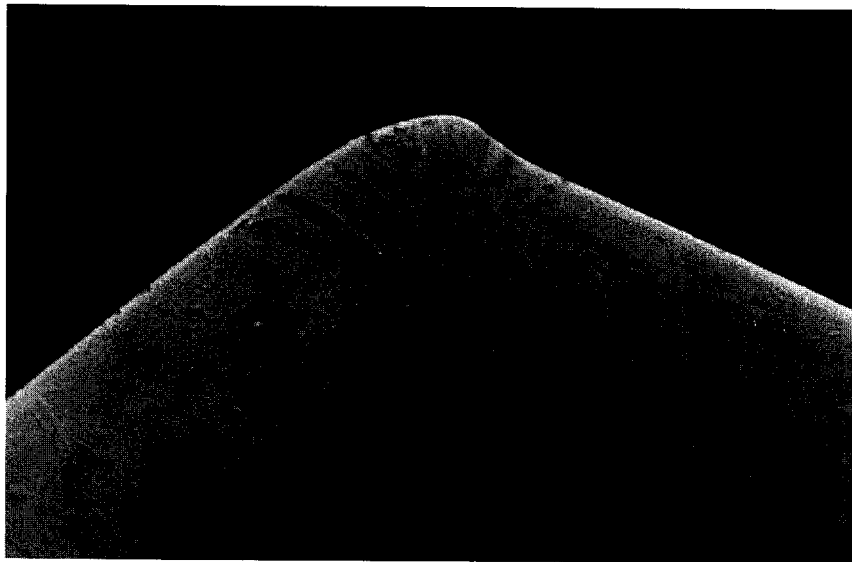


Fig. 2 c)



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②¹ N.º solicitud: 201001483

②² Fecha de presentación de la solicitud: 19.11.2010

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **D06M10/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Base de datos WPI, semana 200969, Thomson Scientific, Londres GB, (recuperado el 23.05.2011) Recuperado de EPOQUE, nº acceso 2009-N36780[69] & CN 101514246 A (SHENYANG INST AERONAUTICAL ENG) 26.08.2009	1-10
X	WU et al, Modifications of rigid poly(1,4-phenylene-cis-benzobisoxazole) fibers by gas plasma treatments, Vacuum 81, páginas 1159-1163, 2007.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.05.2011

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

D06M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.05.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-10	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Base de datos WPI, semana 200969, Thomson Scientific, Londres GB, (recuperado el 23.05.2011) Recuperado de EPOQUE, nº acceso 2009-N36780[69] & CN 101514246 A (SHENYANG INST AERONAUTICAL ENG) 26.08.2009	
D02	WU et al, Modifications of rigid poly(1,4-phenylene-cis-benzobisoxazole) fibers by gas plasma treatments, Vacuum 81, páginas 1159-1163, 2007.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para mejorar la resistencia a la compresión de fibras de PBO caracterizado porque la fibra se somete a un tratamiento superficial de exposición a un plasma de gas nitrógeno: También se reivindican las fibras obtenidas mediante dicho procedimiento.

El documento D1 divulga un procedimiento para modificar la superficie de fibras PBO mediante un tratamiento con un plasma de nitrógeno.

El documento D2 divulga un tratamiento de fibras de PBO con plasmas de nitrógeno para modificarla superficie de dichas fibras de PBO.

Por lo tanto, el objeto de la invención tal y cómo está recogido en las reivindicaciones 1 a 10 de la presente solicitud no es nuevo ni tiene actividad inventiva. (art. 6.1 y 8.1 LP)