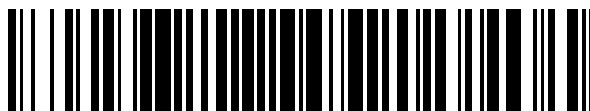


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 832**

51 Int. Cl.:

**D01F 9/22** (2006.01)

**D06M 11/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08868762 .9**

96 Fecha de presentación: **10.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2233616**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **Procedimiento de producción de fibras ignífugas y fibra de carbono**

30 Prioridad:  
**30.12.2007 JP 2007341567**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.11.2012**

73 Titular/es:  
**TOHO TENAX CO., LTD. (100.0%)**  
**3-2-1, Kasumigaseki Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-8585 , JP**

72 Inventor/es:  
**OYAMA, TARO;**  
**KAWAHITO, RIE y**  
**KIMURA, HIROSHI**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 389 832 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

Procedimientos de producción de fibras ignífugas y fibra de carbono

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de fibra de carbono de alta resistencia y un procedimiento para la producción de fibra de preoxidación útil como su producto intermedio.

**Antecedentes de la invención**

10 Recientemente, los materiales compuestos que usan fibras de carbono como fibras reforzadas se han usado con frecuencia como materiales estructurales de aeronaves, etc. debido a sus excelentes características mecánicas tales como la ligereza y la alta resistencia. Estos materiales compuestos se moldean, por ejemplo, a partir de un producto preimpregnado, que es un producto intermedio, producido mediante la impregnación de una fibra reforzada con una matriz de resina a través de etapas de moldeo y procesado que incluyen el calentamiento y la presurización. Como tales, se necesita que se adopten los materiales óptimos y los medios de moldeo y de procesado de los mismos para obtener un material compuesto deseado. Además, dependiendo de las aplicaciones, la fibra de carbono que es una fibra reforzada puede necesitar una resistencia aún mayor, etc. Por ejemplo, para aligerar un material compuesto para una aeronave, aunque se debería aumentar la elasticidad mientras se mantiene la resistencia de la fibra de carbono, las fibras de carbono aumentan generalmente su fragilidad y disminuyen su elongación cuando aumenta el módulo elástico, por lo que es difícil obtener un material compuesto que posea un elevado rendimiento compuesto.

20 En el campo de la aeronáutica, se han usado de manera tradicional fibras de carbono con una resistencia y un módulo elástico medios, por ejemplo, fibras de carbono con una resistencia de aproximadamente 5,680 MPa y un módulo elástico de aproximadamente 294 GPa. Sin embargo, de forma reciente, fundamentalmente para aligerar la estructura de la aeronave, se han demandado materiales compuestos que posean un rendimiento aún mayor y en respuesta se han intentado desarrollar estas fibras de carbono que posean tanto una elevada resistencia como una elevada elasticidad. Sin embargo, el módulo elástico y la elongación tienen una relación de compensación, por lo que las fibras de carbono disminuyen su elongación y aumentan su fragilidad a medida que aumenta el módulo elástico. Por lo tanto, ha sido extremadamente difícil producir una fibra de carbono de alto rendimiento que posea tanto una elevada elasticidad como una elevada resistencia y en la que, además, apenas disminuyan propiedades físicas tales como la fragilidad. En particular, esta tendencia llega a ser importante cuando el módulo elástico supera los 294 GPa, por lo que el desarrollo ha sido extremadamente difícil incluyendo asegurarse unas propiedades físicas estables.

30 En la fabricación de fibra de carbono y compuesta de matriz de resina, también es esencial mejorar la resistencia, el módulo elástico, etc. de la fibra de carbono en sí misma como se ha descrito anteriormente para perseguir un rendimiento elevado. Además, la mejora de la intensidad y del módulo elástico, etc. de la fibra de carbono se ha discutido de manera tradicional de diferentes maneras. En particular, la mejora y la modificación de una etapa de preoxidación y/o una etapa de carbonización (que incluye grafitización) para la producción de fibras de carbono a partir de fibras poliacrílicas precursoras se ha estudiado intensamente incluso de forma comparativamente reciente (véanse, por ejemplo, los Documentos de Patente 1 a 5). Sin embargo, no se ha establecido ningún procedimiento necesariamente ventajoso desde el punto de vista industrial para la producción de fibra de carbono con una alta resistencia y una alta elasticidad adecuada para un material compuesto que necesite presentar un rendimiento compuesto particularmente elevado.

40 Documento de Patente 1: Publicación de Solicitud de Patente de Japón abierta a la inspección pública Nº 5-214614  
Documento de Patente 2: Publicación de Solicitud de Patente de Japón abierta a la inspección pública Nº 10-25627  
Documento de Patente 3: Publicación de Solicitud de Patente de Japón sin examinar Nº 2001-131833  
45 Documento de Patente 4: Publicación de Solicitud de Patente de Japón sin examinar Nº 2003-138434  
Documento de Patente 5: Publicación de Solicitud de Patente de Japón sin examinar Nº 2003-138435

50 En general, se conoce un procedimiento de producción como procedimiento para la producción de fibra de carbono que utiliza una fibra poliacrílica precursora que incluye la oxidación (tratamiento ignífugo) de la fibra precursora mientras se estira o encoge la fibra precursora a una temperatura de 200 a 280 °C en una atmósfera oxidativa y a continuación la carbonización del material resultante a una temperatura mayor o igual que 300 °C en una atmósfera de gas inerte. En particular, el procedimiento de tratamiento de una fibra en la etapa de preoxidación afecta enormemente el desarrollo de la resistencia de una fibra de carbono, y se ha estudiado largamente de una diversidad de maneras.

55 Se han realizado numerosos informes, por ejemplo, para la obtención de una fibra de carbono de alta resistencia mediante la carbonización de un hilo de preoxidación que posee una densidad de 1,30 a 1,42 g/cm<sup>3</sup>, producido en una etapa de preoxidación con un intervalo de la relación de elongación de un -10 a un +10% (una relación de elongación de 0,9 a 1,1) (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 6), la obtención de una fibra de carbono de alta resistencia mediante la aplicación de una relación de elongación mayor o igual que un 3% (una relación de estiramiento

mayor o igual que 1,03) hasta que la densidad de la fibra alcance el valor de 1,22 g/cm<sup>3</sup>, suprimiendo de forma considerable el encogimiento posterior y sometiendo la fibra resultante a una preoxidación, y a continuación a una carbonización (véase el Documento de Patente 7), o la obtención de una fibra de carbono que posea una resistencia mayor o igual que 4511 MPa (460 kgf/mm<sup>2</sup>) sometiendo la fibra a una preoxidación con una relación de elongación mayor o igual que un 3% (una relación de estiramiento mayor igual que 1,03) y a un tratamiento de estiramiento adicional con una relación de elongación mayor o igual que un 1% (una relación de estiramiento mayor igual que 1,01) hasta que la densidad de la fibra alcance el valor de 1,22 g/cm<sup>3</sup>, y a continuación a una carbonización (véase el Documento de Patente 8).

Documento de Patente 6: Publicación de Solicitud de Patente de Japón examinada N° 63-28132

Documento de Patente 7: Publicación de Solicitud de Patente de Japón examinada N° 3-23649

Documento de Patente 8: Publicación de Solicitud de Patente de Japón examinada N° 3-23650

### **Divulgación de la invención**

#### **Problemas a solventar por la presente invención**

El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de una fibra de carbono de una elevada resistencia y una elevada elasticidad adecuada para un material compuesto de requisitos recientes, de un rendimiento compuesto particularmente elevado.

#### **Medios para solucionar los problemas**

Los presentes inventores han modificado la etapa de preoxidación y/o la etapa de carbonización (incluyendo grafitización) desde un punto de vista completamente nuevo del procedimiento para la producción de una fibra de carbono que utiliza de manera tradicional una fibra poliacrílica precursora conocida como se ha descrito anteriormente para producir una fibra de carbono de elevada resistencia y elevada elasticidad adecuada para un material compuesto que necesite un rendimiento compuesto particularmente elevado, habiendo conducido a la presente invención.

Un aspecto de la presente invención es, para la producción de una fibra de preoxidación al someter a una fibra poliacrílica precursora a un procedimiento de preoxidación en una atmósfera oxidativa, un procedimiento para la producción de una fibra de preoxidación que incluye (1) el encogimiento de la fibra precursora anterior a través de un tratamiento de preoxidación con una carga menor o igual que 0,57 cN/tex (0,58 g/tex) en un intervalo de temperatura de 220 a 260 °C en unas condiciones en las que el grado de circulación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) de la fibra precursora se mide a través de un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR), (2) el estiramiento inicial de la fibra precursora con una carga de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex) en una atmósfera oxidativa a una temperatura de 230 a 260 °C en un intervalo en el que el grado de circulación no exceda del 27% y en el que la densidad no exceda de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, y a continuación (3) el sometimiento de la fibra precursora a un tratamiento de preoxidación a una temperatura de 200 a 280 °C, preferentemente de 240 a 250 °C, y con una relación de estiramiento de 0,85 a 1,3, preferentemente mayor o igual que 0,95, hasta que la densidad alcance un valor de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la producción de una fibra de carbono que carboniza de forma continua la fibra poliacrílica precursora obtenida como se ha descrito anteriormente a través de un procedimiento bien conocido. De forma adicional, el tratamiento de carbonización de la presente invención incluye el llamado tratamiento de grafitización.

La fibra de carbono obtenida a través del procedimiento de producción descrito anteriormente posee una resistencia a la tensión mayor o igual que 5880 MPa y un módulo elástico mayor o igual que 308 GPa.

#### **Ventajas de la presente invención**

En la presente invención, cuando la fibra poliacrílica precursora se somete a una preoxidación, se libera la humedad de la fibra y la estructura de la fibra queda sin huecos mediante el encogimiento de la fibra una vez que se ha pretratado. Como resultado, se puede producir una fibra de preoxidación con una disminución de los defectos internos. Además, cuando esta fibra de preoxidación se somete como producto intermedio a un tratamiento de carbonización mediante un procedimiento bien conocido de manera tradicional, se puede obtener una fibra de carbono con una elevada resistencia y una elevada elasticidad. Si las condiciones se ajustan de forma apropiada, se puede obtener una fibra de carbono con una mejora en el módulo elástico a la vez que mantiene una alta resistencia, que posee una resistencia a la tensión mayor o igual que 5880 MPa y un módulo elástico mayor o igual que 308 GPa. Además, el material compuesto obtenido a partir de dicha fibra de carbono y matriz de resina posee excelentes características compuestas, de modo que se puede obtener un material compuesto que posea mayor rendimiento que los convencionales. Esto se puede utilizar como material compuesto ligero y adecuado para material estructural, por ejemplo, en los campos de la aeronáutica y la automoción.

#### **Descripción de las realizaciones preferentes**

En la presente invención, se pueden usar fibras poliacrílicas bien conocidas de manera tradicional sin ninguna

limitación como fibras poliacrílicas precursoras empleadas en el procedimiento para producir una fibra de preoxidación o una fibra de carbono. De estas, es preferente una fibra poliacrílica que posea una orientación menor o igual que un 90,5% medida mediante difracción de rayos X de ángulo ancho (ángulo de difracción:  $17^\circ$ ). De forma específica, se hace girar una solución gírotoria compuesta por un homopolímero o copolímero que contiene un 90% en peso de acrilonitrilo, preferentemente un 95% en peso, para obtener el material de fibra de carbono (fibra precursora). Aunque el procedimiento gírotorio puede emplear un procedimiento gírotorio húmedo o un procedimiento gírotorio seco-húmedo, es preferente un procedimiento gírotorio húmedo que pueda obtener una fibra que posea un pliegue en su superficie para obtener una fibra de carbono con excelentes propiedades de adhesión a través de un efecto de anclaje con la resina. Además, de forma preferente, la fibra obtenida a través del procedimiento gírotorio húmedo se lava a continuación con agua, se seca, y se estira para proporcionar un material de fibra de carbono. Los monómeros para el procedimiento de copolimerización incluyen preferentemente acrilato de metilo, ácido itacónico, metacrilato de metilo, ácido acrílico, y similares.

La fibra poliacrílica precursora obtenida de esta manera se puede someter a un procedimiento de preoxidación de acuerdo con el procedimiento de producción de una fibra de preoxidación de la presente invención para obtener una fibra de preoxidación. Además, la carbonización de esta fibra de preoxidación (incluyendo, cuando sea necesario, el tratamiento denominado grafitización) puede proporcionar una fibra de carbono que posee una elevada resistencia y una elevada elasticidad.

La preoxidación habitual de la fibra poliacrílica precursora se realiza, por ejemplo, en un intervalo de temperatura de 200 a 280 °C, preferentemente de 240 a 250 °C, en una atmósfera oxidativa tal como aire caliente. En este caso, la fibra precursora se estira o encoge generalmente con una relación de estiramiento de 0,85 a 1,3, más preferentemente mayor o igual que 0,95, para obtener una fibra de carbono con una alta resistencia y una alta elasticidad. Esta preoxidación proporciona una fibra de preoxidación con una densidad de fibra de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup> y la tensión aplicada al hilo en la preoxidación no es particularmente limitada.

En el procedimiento de preoxidación, si la fibra precursora poliacrílica no se estira encoge con el aumento de la temperatura del procedimiento. Por lo tanto, se puede ajustar la relación de estiramiento a través del ajuste de la tensión de estiramiento para estirar la fibra. Una relación de estiramiento de 1,0 indica que se mantiene un equilibrio entre el encogimiento y el estiramiento y las longitudes antes y después del estiramiento son idénticas aunque se le haya aplicado una tensión de estiramiento a la fibra.

La presente invención se caracteriza por que la fibra se pretrata en primer lugar con la preoxidación anterior. En otras palabras, en primer lugar, (1) la fibra precursora se encoge con un pretratamiento de preoxidación en unas condiciones en las que la temperatura varía de 220 a 260 °C, preferentemente de 230 a 245 °C, la carga es menor o igual que 0,57 cN/tex (0,58 g/tex), preferentemente menor o igual que 0,54 cN/tex (0,55 g/tex), y el grado de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) medido mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) no excede de un 7%, preferentemente es menor o igual que un 6,6%. Sin embargo, cuando la carga se disminuye demasiado, el hilo resultante se pone en contacto con un horno o calentador flojo que de esa manera corta o disminuye las propiedades físicas debido a defectos de superficie, de modo que la carga tiene que tener preferentemente un peso mayor o igual que el que corresponde para que el hilo obtenido no quede flojo y entre dentro del intervalo anterior.

Adicionalmente, el grado de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) de la fibra precursora, como se mide mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) en la presente invención, es un valor que se usa como una medida de la reacción de preoxidación, y del grado de la reacción en la que el grupo nitrilo que aparece a  $I_{2240}$  con el progreso de la preoxidación reacciona con el anillo de naftiridina que aparece a  $I_{1620}$ .

En la presente invención, la fibra precursora pretratada como se ha indicado anteriormente se estira inicialmente a continuación con una carga de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex), preferentemente de 2,7 a 2,9 cN/tex (2,8 a 3,0 g/tex) en una atmósfera oxidante a una temperatura de 230 a 260 °C, preferentemente de 240 a 250 °C, en un intervalo en el que el grado de ciclación de la fibra precursora no excede del 27% y en el que la densidad no excede de 1,2 g/cm<sup>3</sup>. En este caso, si la carga se encuentra fuera de rango, puede que se produzca el corte del filamento en la etapa, de modo que de forma no preferente la etapa es inestable y la productividad empeora.

La fibra precursora pretratada en la etapa (1) como se ha descrito anteriormente se estira inicialmente en la etapa (2) en las condiciones descritas anteriormente. Además, la preoxidación habitual se realiza de forma continua en la fibra precursora. En otras palabras, (3) la fibra precursora se somete a un procedimiento de preoxidación en atmósfera oxidante a una temperatura de 200 a 280 °C, preferentemente de 240 a 250 °C, con una relación de estiramiento de 0,85 a 1,3, preferentemente mayor o igual que 0,95, hasta que la densidad alcanza el intervalo de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, para obtener una fibra de preoxidación.

La preoxidación de la fibra poliacrílica precursora se realiza de forma habitual en un horno de calentamiento en una atmósfera con un sistema circulante de gas mientras que la fibra precursora se estira o se encoge mediante su paso por un rodillo de alimentación y un rodillo de liberación entre los cuales se aplica varias veces una determinada carga. Además, típicamente, la fibra poliacrílica precursora se trata en un estado de fibra precursora (hebra), de modo que la hebra sea preferentemente tan convergente como sea posible para la estabilidad de la etapa. En particular, para una hebra gruesa que posee 20000 filamentos, la convergencia de la hebra se mantiene

preferentemente mediante la aplicación de un lubricante adecuado a la misma.

La densificación de la fibra precursora en la etapa (1) de la presente invención es indispensable para la preoxidación de una fibra poliacrílica precursora que contenga humedad. Típicamente, una fibra sin la iniciación de una reacción de preoxidación posee una estructura dispersa, de modo que cuando se aplica calor a la misma, el agua en la fibra se evapora y se libera fuera de la misma. Sin embargo, la preoxidación se produce a partir de la superficie de la fibra, de modo que cuando la reacción de preoxidación comienza antes de que el agua de la fibra se haya liberado, la estructura de la superficie formada por esta reacción de preoxidación inhibe la liberación de agua. El vapor insuficientemente liberado forma huecos en la fibra y se producen defectos estructurales, y por consiguiente se plantea el problema de que disminuye la resistencia de la fibra de preoxidación resultante. Por lo tanto, en la presente invención, la fibra precursora se encoge antes de la preoxidación en ciertas condiciones en las que la temperatura varía de 220 a 260 °C, la carga es menor o igual que 0,57 cN/tex (0,58 g/tex), y el grado de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) de la fibra precursora medido mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) no excede de un 7%. Como resultado, la fibra precursora se densifica en cierto grado, se elimina de forma suficiente la humedad de la fibra, y se evita la formación de huecos que pueden conducir a defectos estructurales en la fibra.

Sin embargo, existía el problema de que la densificación de la fibra precursora aflojaba su estructura molecular y la preoxidación posterior en condiciones normales no proporcionaba al final una fibra de carbono satisfactoria con una alta resistencia y elasticidad. Por lo tanto, en la presente invención, se ha ideado que en una fase inicial de la etapa de preoxidación, la fibra precursora se estire inicialmente con una carga de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex) en una atmósfera oxidante a una temperatura de 230 a 260 °C en un intervalo en el que el grado de ciclación de la fibra precursora no exceda de un 27% y en el que la densidad no exceda de 1,2 g/cm<sup>3</sup>. Tales medidas han probado que pueden solucionar el problema citado anteriormente.

A partir de entonces, de forma sucesiva, en el mismo horno de preoxidación, la fibra precursora se somete a un procedimiento de preoxidación dentro del intervalo de las condiciones típicas en una atmósfera oxidante a una temperatura de 200 a 280 °C, preferentemente de 240 a 250 °C, con una relación de estiramiento de 0,85 a 1,3, preferentemente mayor o igual que 0,95, hasta que la densidad alcance el intervalo de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

El procedimiento de la presente invención como se ha descrito anteriormente es particularmente ventajoso, en coste de producción y calidad, aplicado al caso en el que el número de filamentos que es mayor o igual que 20000, la orientación medida mediante difracción de rayos X de ángulo ancho es mayor igual que un 90%, y un haz de fibras de precursores poliacrílicos de fibra de carbono contiene del 20 al 50% en peso de agua por unidad de peso. La fibra de preoxidación obtenida mediante el procedimiento de preoxidación en las condiciones descritas anteriormente tiene la característica de que el paso a través de las etapas es bueno y también se mejora estructuralmente la orientación mediante el estiramiento, de modo que se aumenta la resistencia de la fibra de carbono obtenida mediante la carbonización de esta fibra de preoxidación.

En la presente invención, la preoxidación se realiza en un horno de preoxidación con una atmósfera oxidante incluyendo también la etapa de estiramiento inicial. Por otra parte, la etapa de pretratamiento de preoxidación se realiza de forma conveniente en un horno de calentamiento distinto al horno de preoxidación antes de que se aplique el lubricante. Sin embargo, si una idea se da en etapas, por ejemplo, la etapa de aplicación del lubricante se realiza fuera del horno de calentamiento, y la etapa de pretratamiento de preoxidación y la preoxidación también se pueden llevar a cabo de forma continua en el mismo horno de calentamiento (horno de preoxidación).

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la producción de una fibra de carbono, en la producción de fibra de carbono al someter a una fibra poliacrílica precursora a un procedimiento de preoxidación en una atmósfera oxidativa y a continuación a un tratamiento de carbonización de la fibra resultante en atmósfera de gas inerte, que incluye (1) el encogimiento de la fibra precursora como pretratamiento de preoxidación con una carga menor o igual que 0,56 cN/tex (0,58 g/tex) en un intervalo de temperatura de 220 a 260 °C en unas condiciones en las que el grado de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) de la fibra precursora medido mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) no excede de un 7%, (2) el estiramiento inicial de la fibra precursora con una carga de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex) en una atmósfera oxidativa a una temperatura de 230 a 260 °C en un intervalo en el que el grado de ciclación no exceda de un 27% y en el que la densidad no exceda de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, y a continuación (3) someter la fibra precursora a un tratamiento de preoxidación a una temperatura de 200 a 280 °C, preferentemente de 240 a 250 °C, en una atmósfera oxidativa con una relación de estiramiento de 0,85 a 1,3, preferentemente mayor o igual que 0,95, hasta que la densidad alcance un valor de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, y a continuación someter la fibra resultante a un tratamiento de carbonización.

En la invención citada anteriormente, se muestran las condiciones y los medios para someter a una fibra poliacrílica precursora a una preoxidación en una atmósfera oxidante en el procedimiento de producción de la fibra de preoxidación como se ha descrito anteriormente. Dicha fibra de preoxidación se somete a continuación a un tratamiento de carbonización para obtener la fibra de carbono la presente invención.

Cuando se carboniza una fibra de preoxidación para obtener una fibra de carbono el tratamiento de carbonización se realiza típicamente como se describe a continuación, y el tratamiento de carbonización en la presente invención se refiere a dicho tratamiento.

## [Tratamiento primario de carbonización]

En una etapa de tratamiento primario de carbonización, se somete a una fibra de preoxidación a un tratamiento de estiramiento primario y secundario en una atmósfera inerte a una temperatura en el intervalo de 300 a 900 °C, preferentemente de 300 a 550 °C. En otras palabras, en primer lugar se somete a la fibra de preoxidación al tratamiento de estiramiento primario con una relación de estiramiento de 1,03 a 1,07, y a continuación al tratamiento de estiramiento secundario con una relación de 0,9 a 1,01 para obtener una fibra de tratamiento primario de carbonización que posee una densidad de fibra de 1,4 a 1,7 g/cm<sup>3</sup>. En la etapa de tratamiento primario de carbonización, el tratamiento de estiramiento primario lleva a cabo preferentemente un tratamiento de estiramiento con una relación de estiramiento de 1,03 a 1,07 en un intervalo en el que el punto donde el módulo elástico de la fibra de preoxidación ha disminuido a un valor mínimo aumenta a 9,8 GPa, y en el que la densidad de la fibra alcanza 1,5 g/cm<sup>3</sup>. En el tratamiento de estiramiento secundario, la fibra de preoxidación se somete preferentemente a un tratamiento de estiramiento con una relación de estiramiento de 0,9 a 1,01 en un intervalo en el que la densidad de la fibra continúa aumentando durante el tratamiento de estiramiento secundario después del tratamiento de estiramiento primario. La adopción de tales condiciones puede hacer que la fibra se densifique sin el crecimiento del cristal, así como que se elimine el crecimiento de huecos, y finalmente proporcione una fibra de carbono de alta resistencia que posea una alta densidad. La etapa de tratamiento primario de carbonización anterior puede tratar la fibra de forma continua o por separado en un horno o en dos o más hornos.

## [Tratamiento secundario de carbonización]

En una etapa de tratamiento secundario de carbonización, la fibra de tratamiento primario de carbonización anterior se somete por separado a tratamientos de estiramiento primario y secundario en una atmósfera inerte a una temperatura en el intervalo de 800 a 2100 °C, preferentemente de 1000 a 1450 °C. En el tratamiento primario, la fibra se somete preferentemente a un tratamiento de estiramiento en un intervalo en el que la densidad de la fibra de tratamiento primario de carbonización aumenta de forma continua durante el tratamiento primario y en el que el contenido de nitrógeno de la fibra es un 10% en peso. En el tratamiento secundario, la fibra se somete preferentemente a un tratamiento de estiramiento en un intervalo en el que la densidad de la fibra de tratamiento primario no cambia o disminuye. La elongación de la fibra de tratamiento secundario de carbonización es preferentemente mayor o igual que un 2,0%, más preferentemente mayor o igual que un 2,2%. Además, el diámetro de la fibra de tratamiento secundario de carbonización es preferentemente de 5 a 6,5 micrómetros. Además, las etapas de calcinación se pueden llevar a cabo en una única instalación de forma continua o también en varias instalaciones de forma continua, y sin limitación.

## [Tratamiento terciario de carbonización]

En la etapa de tratamiento terciario de carbonización, la fibra de tratamiento secundario de carbonización anterior se somete adicionalmente a una carbonización o grafitización a una temperatura de 1500 a 2100 °C, preferentemente de 1550 a 1900 °C.

## 35 [Tratamiento de superficie]

La fibra de tratamiento terciario de carbonización anterior se somete de forma secuencial a un tratamiento de superficie. Para el tratamiento de superficie, se pueden usar tratamientos de fase de vapor y fase líquida, y es preferente el tratamiento de superficie mediante un tratamiento electrolítico desde los puntos de vista de la simplicidad y la productividad en el control de la etapa. Además, una solución de electrolito utilizada para el tratamiento electrolítico no es particularmente limitante, y se pueden usar ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos, bases o soluciones de sus sales bien conocidos de manera tradicional. De forma específica, los ejemplos incluyen ácido nítrico, nitrato amónico, ácido sulfúrico, sulfato amónico, y similares.

## [Tratamiento de calibrado]

La fibra de tratamiento de superficie anterior se somete de forma secuencial a un tratamiento de calibrado. El procedimiento de calibrado se puede llevar a cabo mediante procedimientos bien conocidos de manera tradicional, y preferentemente se cambia de forma apropiada la composición del agente de calibrado para su uso en conformidad con las aplicaciones, y se adhiere de forma uniforme y a continuación se seca.

Cuando se fabrica una fibra de carbono mediante el procedimiento descrito anteriormente, se puede obtener una fibra de carbono de la presente invención que posee una resistencia a la tensión mayor o igual que 5880 MPa y un módulo elástico mayor o igual que 308 GPa.

**Ejemplos**

La presente invención se expondrá de forma específica por medio de Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Se medirán diversas propiedades físicas de las fibras de preoxidación y de las fibras de carbono obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos mediante los siguientes procedimientos.

55

5 El grado de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) se evaluó a partir de la relación de la intensidad del pico del anillo de naftiridina que aparece a  $I_{1620}$  con respecto a la intensidad del pico del grupo nitrilo que aparece a  $I_{2240}$  mediante la medida a través del procedimiento KBr utilizando Magna-IR•550 disponible en Thermo Fisher Scientific K.K. Las densidades de las fibras se midieron mediante tratamiento de desgasificación de las mismas en acetona a través del procedimiento de reemplazo líquido (JIS-R-7601).

La intensidad de la hebra impregnada de resina y el módulo elástico de la fibra de carbono se midieron mediante un procedimiento específico por JIS-R-7601. El agente de calibrado de la fibra de carbono se eliminó utilizando acetona mediante tratamiento en Soxhlet durante tres horas y a continuación la fibra se secó al aire.

**[Ejemplos 1 a 3, y Ejemplos Comparativos 1 a 9]**

10 Un copolímero dopado que comprende un 95% en peso de acrilonitrilo / 4% en peso de acrilato de metilo / 1% en peso de ácido itacónico se sometió a un procedimiento giratorio húmedo mediante el procedimiento común, a un lavado con agua, a un aceitado y a un secado y a continuación a un estiramiento con vapor de modo que la relación de estiramiento total sea 14 para obtener una fibra precursora que posee una finura de 1733 tex y un número de filamentos de 24000. La fibra precursora obtenida de esta manera se trató mediante la etapa de producción descrita a  
15 continuación para obtener la fibra de preoxidación de la presente invención.

Etapa (1): La fibra precursora anterior se pretrató en un horno de pretratamiento como pretratamiento de preoxidación en el intervalo de temperatura de 230 a 225 °C mediante el cambio de la carga en las condiciones representadas en la Tabla 1. Los grados de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) de la fibra precursora medidos mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) se muestran en la Tabla 1.

20 Etapa (2): La fibra precursora pretratada como se ha descrito anteriormente se estiró inicialmente mediante el cambio de la carga en las condiciones de estiramiento que se muestran en la Tabla 1 hasta que la gravedad específica fue 1,20 usando un horno de preoxidación de aire caliente circulante a una temperatura de 240 a 250 °C. Los grados de ciclación de las fibras resultantes se muestran en la Tabla 1.

25 Etapa (3): La fibra precursora estirada inicialmente se sometió a un procedimiento de preoxidación de forma continua en el mismo horno de preoxidación en una atmósfera oxidante a una temperatura de 240 a 250 °C con una relación de estiramiento en el intervalo de 1,0 a 1,01 como se muestra en la Tabla 1 hasta que la densidad estuvo en un intervalo de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

30 Las diversas fibras de preoxidación obtenidas anteriormente se sometieron a una carbonización primaria en atmósfera de nitrógeno con una relación de estiramiento de 1,01 y con una distribución de temperatura en el horno de 300 a 580 °C y a continuación a una carbonización secundaria en un intervalo de temperatura de 1000 a 1450 °C. A demás, la fibra de carbonización secundaria resultante se sometió a una carbonización terciaria en un intervalo de temperatura de 1400 a 1850 °C, se sometió a un tratamiento de superficie y a un tratamiento de calibrado para obtener de esta manera fibras de carbono que tienen las propiedades físicas (rendimiento de hebra) mostradas en la Tabla 2.

35 La Tabla 1 muestra que las fibras de carbono en los Ejemplos 1 a 3 dentro del intervalo de condiciones de producción especificado en la presente invención exhiben resistencias y módulos elásticos más excelentes que los Ejemplos Comparativos 1 a 9, las propiedades físicas de los cuales no satisfacen todos los requisitos. Además, los Ejemplos Comparativos 1 a 4 y 6 no satisfacen el requisito de la presente invención de que la carga (tensión) en la etapa (1) debería ser menor o igual que 0,57 cN/tex (0,58 g/tex). El Ejemplo Comparativo 5 no satisface ni el requisito de que la carga en la etapa (1) debería ser menor o igual que 0,57 cN/tex (0,58 g/tex) ni que el estiramiento inicial se debería  
40 realizar cuando la carga en la etapa (2) sea de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex). Los Ejemplos Comparativos 7 y 8 no satisfacen el requisito del que el estiramiento inicial se debería realizar cuando la carga en la etapa (2) sea de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex). El Ejemplo Comparativo 9 no satisface ni el requisito de que la carga en la etapa (2) sea de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex) ni que la densidad no debería exceder de 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

Tabla 1

	Relación de estiramiento (veces)			Tensión (cN/tex (g/tex))		Grado de ciclación $I_{1620}/I_{2240}$ (%)		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	
	Etapa (1)	Etapa (2)	Etapa (3)	Etapa (1)	Etapa (2)	Etapa (1)	Etapa (2)	Etapa (2)	Etapa (3)
Ejemplo 1	0,93	1,12	1,006	0,30 (0,31)	2,75 (2,80)	3,0	25,9	1,19	1,36
Ejemplo 2	1,95	1,12	1,006	0,54 (0,55)	2,79 (2,85)	3,1	26,1	1,19	1,35

(continúa)

	Relación de estiramiento (veces)			Tensión (cN/tex (g/tex))		Grado de ciclación $l_{1620}/l_{2240}$ (%)		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	
	Etapa (1)	Etapa (2)	Etapa (3)	Etapa (1)	Etapa (2)	Etapa (1)	Etapa (2)	Etapa (2)	Etapa (3)
Ejemplo 3	1,95	1,12	1,005	0,54 (0,55)	2,84 (2,90)	3,1	25,9	1,19	1,37
Ejemplo Comparativo 1	100	1,05	1,006	1,27 (1,29)	2,75 (2,80)	2,6	26,5	1,19	1,37
Ejemplo Comparativo 2	0,99	1,06	1,006	1,12 (1,14)	2,78 (2,83)	2,7	26,5	1,19 1,38	1,38
Ejemplo Comparativo 3	0,98	1,07	1,006	0,99 (1,01)	2,78 (2,83)	2,7	26,3	1,19	1,36
Ejemplo Comparativo 4	0,97	1,08	1,006	0,81 (0,83)	2,76 (2,81)	2,8	26,1	1,19	1,37
Ejemplo Comparativo 5	1,01	1,05	1	1,78 (1,82)	2,13 (2,17)	2,6	26,0	1,19	1,37
Ejemplo Comparativo 6	0,97	1,08	1,005	0,86 (0,88)	2,67 (2,72)	2,7	25,9	1,19	1,36
Ejemplo Comparativo 7	0,95	1,09	1,005	0,54 (0,55)	2,63 (2,68)	3,0	27,0	1,20	1
Ejemplo Comparativo 8	0,95	1,09	1,006	0,57 (0,58)	2,64 (2,69)	3,0	27,0	1,20	1,36
Ejemplo Comparativo 9	0,95	1,17	1,01	0,57 (0,58)	3,53 (3,60)	3,0	30,0	1,21	1,40

Tabla 2

	Rendimiento de hebra			
	Resistencia (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Hebra (tex)	Gravedad específica
Ejemplo 1	5979	314	832	1,77
Ejemplo 2	5998	312	821	1,78
Ejemplo 3	5978	314	816	1,77
Ejemplo Comparativo 1	5655	310	835	1,77
Ejemplo Comparativo 2	5635	308	837	1,77
Ejemplo Comparativo 3	5615	311	828	1,77
Ejemplo Comparativo 4	5615	314	831	1,77
Ejemplo Comparativo 5	5272	319	828	1,77
Ejemplo Comparativo 6	5625	322	840	1,77
Ejemplo Comparativo 7	5800	314	835	1,77
Ejemplo Comparativo 8	5735	314	835	1,77
Ejemplo Comparativo 9	No medible	No medible	No medible	No medible

**Aplicabilidad industrial**

- 5 De acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención se puede obtener, por ejemplo, una fibra de carbono de alta resistencia y alta elasticidad que posea una resistencia a la tensión mayor o igual que 5880 MPa



y un módulo elástico mayor igual que 308 GPa. Además, dicha fibra de carbono de alta resistencia y alta elasticidad es adecuada para la producción de un material compuesto que tiene un alto rendimiento compuesto demandado para aeronaves, etc. Además, la fibra de preoxidación de la presente invención es útil como producto intermedio para la producción de fibra de carbono de alta resistencia y alta elasticidad como se ha descrito anteriormente.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de fibra de preoxidación mediante el sometimiento de una fibra poliacrílica precursora a un procedimiento de preoxidación en una atmósfera oxidante, en el que dicho procedimiento comprende:

- 5 (1) el encogimiento de la fibra precursora a través de un pretratamiento de preoxidación con una carga menor o igual que 0,57 cN/tex (0. 58 g/tex) en un intervalo de temperatura de 220 a 260 °C en condiciones en las que el grado de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) de la fibra precursora medido mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) no excede de un 7%,
- 10 (2) el estiramiento inicial de la fibra precursora con una carga de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex) en una atmósfera oxidante a una temperatura de 230 a 260 °C en un intervalo en el que el grado de ciclación no excede de un 27% y en el que la densidad no excede de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, y a continuación
- (3) el sometimiento de la fibra precursora a un tratamiento de preoxidación a una temperatura de 200 a 280 °C con una relación de estiramiento de 0,85 a 1,3 hasta que la densidad alcance un valor de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>.

15 2. El procedimiento de producción de fibra de preoxidación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fibra poliacrílica precursora posee un número de filamentos mayor o igual que 20000, una orientación medida mediante difracción de rayos X de ángulo ancho menor o igual que un 90%, y es un haz de fibras de precursores poliacrílicos de fibra de carbono que contiene del 20 al 50% en peso de agua por unidad de peso.

3. Un procedimiento de producción de fibra de carbono mediante el sometimiento de una fibra poliacrílica precursora a un procedimiento de preoxidación en una atmósfera oxidante y a continuación a un tratamiento de carbonización de la fibra resultante en una atmósfera de gas inerte, en el que dicho procedimiento comprende:

- 20 (1) el encogimiento de la fibra precursora a través de un pretratamiento de preoxidación con una carga menor o igual que 0,57 cN/tex (0. 58 g/tex) en un intervalo de temperatura de 220 a 260 °C en condiciones en las que el grado de ciclación ( $I_{1620}/I_{2240}$ ) de la fibra precursora medido mediante un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) no excede de un 7%,
- 25 (2) el estiramiento inicial de la fibra precursora con una carga de 2,6 a 3,4 cN/tex (2,7 a 3,5 g/tex) en una atmósfera oxidante a una temperatura de 230 a 260 °C en un intervalo en el que el grado de ciclación no excede de un 27% y en el que la densidad no excede de 1,2 g/cm<sup>3</sup>, y a continuación
- 30 (3) el sometimiento de la fibra precursora a un tratamiento de preoxidación a una temperatura de 200 a 280 °C con una relación de estiramiento de 0,85 a 1,3 en una atmósfera oxidante, hasta que la densidad alcance un valor de 1,3 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, y a continuación el sometimiento de la fibra resultante a un tratamiento de carbonización.

4. El procedimiento de producción de fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la fibra poliacrílica precursora posee un número de filamentos mayor o igual que 20000, una orientación medida mediante difracción de rayos X de ángulo ancho menor o igual que un 90%, y es un haz de fibras de precursores poliacrílicos de fibra de carbono que contiene del 20 al 50% en peso de agua por unidad de peso.