

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 967**

51 Int. Cl.:

D01F 9/22

(2006.01)

D02J 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08848147 .8**

96 Fecha de presentación: **31.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2208813**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **Cable de fibras de carbono y proceso para su producción**

30 Prioridad:
06.11.2007 JP 2007288170

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.11.2012

73 Titular/es:
**TOHO TENAX CO., LTD. (100.0%)
2-1 KASUMLGASEKI 3-CHOME CHIYODA-KU
TOKYO 100-0013, JP**

72 Inventor/es:
**YOSHIKAWA, HIDEKAZU;
OYAMA, TARO y
KIMURA, HIROSHI**

74 Agente/Representante:
TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

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).

ES 2 389 967 T3

DESCRIPCIÓN

Cable de fibras de carbono y proceso para su producción

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un cable de fibras de carbono como un haz de 20.000 a 30.000 fibras únicas y un proceso de fabricación del mismo. El cable de fibras de carbono tiene la característica de que el cable es resistente a la separación en una pluralidad de cables durante la apertura de la fibra.

10

Estado de la técnica

[0002] Fibras de carbono son producidas generalmente por un proceso bien conocido donde las fibras en bruto (fibras precursoras) tales como poliacrilonitrilo (PAN) se oxidan y se carbonizan para dar fibras de carbono. Las fibras de carbono así obtenidas tienen propiedades excelentes tales como resistencia alta y módulo alto.

15

[0003] Materiales compuestos (por ejemplo, plástico reforzado de fibras de carbono (CFRP)) producidos usando fibras de carbono han sido usados para cada vez más aplicaciones. Por ejemplo, en los campos de deporte/tiempo libre, aeroespacial y automóviles, (1) rendimiento mejorado (mejora en la resistencia y elasticidad) y (2) reducción de peso (reducción de peso de fibras y reducción de un contenido de fibra) han sido requeridos en un material compuesto. Para cumplir estos requisitos, se ha necesitado fibras de carbono que puedan dar un material compuesto que muestra propiedades físicas mejoradas por combinación de fibras de carbono y una resina (material matricial), que muestra propiedades físicas mejoradas.

20

[0004] Para suministrar un material compuesto de alto rendimiento, las propiedades físicas del material matricial son importantes. Mejorar las propiedades de superficie, resistencia y un módulo elástico de fibras de carbono es también importante. Generalmente, es importante para combinar un material matricial y fibras de carbono con una superficie de fibras de carbono que muestra adhesividad alta y para dispersar adecuadamente de manera uniforme las fibras de carbono en el material matricial. Así, un material compuesto de rendimiento más alto puede ser proporcionado.

25

30

[0005] Ha habido investigaciones para pliegue de superficie, propiedades de superficie, resistencia y un módulo elástico de fibras de carbono (por ejemplo, ver referencias de patente n°. 1 a 4).

35

[0006] En la producción de fibras de carbono, una hilera con más agujeros de hilatura es más adecuada para producción a gran escala. No obstante, un cable de fibras precursoras producido por hilatura de una hilera con 20.000 o más agujeros de hilatura tiene tendencia a apertura de fibra mayor. Por lo tanto, cuando un cable de fibras de carbono es producido usando tal cable de fibras precursoras como materia prima, apertura de fibra procede excesivamente durante la oxidación y los pasos de carbonización descritos más adelante para proporcionar un cable de fibras de carbono que muestra unas propiedades físicas inconsistentes.

40

[0007] Para controlar una extensión de apertura de fibra, se puede añadir una gran cantidad de un agente de encolado. En este caso, particularmente en el paso de carbonización, allí se generan una gran cantidad de impurezas derivadas del agente de encolado, que afectan de manera adversa a las propiedades físicas de las fibras de carbono producidas. En consecuencia, un cable de fibras de carbono muestra resistencia significativa desigual, de modo que un cable de fibras de carbono con resistencia alta y un alto módulo elástico no se pueden proporcionar.

45

[0008] Para evitar los problemas anteriores, se ha propuesto un proceso para producir un cable precursor que consiste en 20.000 o más fibras únicas por unión de una pluralidad de hilado de cables precursores usando una hilera con un número relativamente más pequeño de agujeros de hilatura.

50

[0009] Un ejemplo se piensa de producción de un cable de fibras de carbono como un haz de 24.000 fibras únicas. Generalmente, un cable precursor que consiste en 3000 a 12.000 fibras únicas se puede proporcionar usando una hilera. De dos a ocho de los cables precursores se pueden recoger en un cable precursor que consiste en 24.000 fibras únicas, que pueden ser luego oxidadas y carbonizadas para dar un cable de fibras de carbono que consiste en 24.000 fibras únicas. Alternativamente, cada uno de los cables precursores puede ser directamente oxidado y, luego, los cables individuales se pueden recoger durante la carbonización posterior para dar un cable de fibras de carbono que consiste en 24.000 fibras únicas. Alternativamente, cada uno de los cables precursores puede ser oxidado directamente y luego carbonizado antes de la recogida de los cables individuales para dar un cable de fibras de carbono que consiste en 24.000 fibras únicas.

60

[0010] No obstante, cuando un material compuesto es producido usando cables de fibras de carbono preparados como se ha descrito anteriormente, apertura de fibra de los cables de fibras de carbono recogidos para impregnación con resina sustancialmente causa separación de estos en los cables originales, que se denomina separación de cable.

[0011] Ya que cada fibra de carbono que constituye un cable recogido no está preparada de una única hilera, sus propiedades tales como resistencia tienden a variar significativamente.

65

[0012] Como se ha descrito anteriormente, en un cable de fibras de carbono que consiste en 20.000 o más fibras únicas preparadas por recogida de una pluralidad de cables, separación de cable tiende a ocurrir durante la apertura de fibra y propiedades físicas de cada fibra de carbono que constituye un cable son incompatibles. Además, ya que propiedades físicas de cada fibra de carbono que constituye un cable son incompatibles, una resistencia de cable y un módulo de tensión de cable de la fibra de carbono son generalmente bajos.

[0013] Generalmente, para producir un material compuesto, un cable de fibras de carbono tiene una apertura de fibra adecuada y luego, se impregna uniformemente con una resina matricial. Cuando la separación de cable ocurre durante la apertura de la fibra del cable de fibras de carbono, la impregnación con la resina se vuelve desigual, conduciendo al deterioro de las propiedades físicas del material compuesto obtenido. Por lo tanto, la característica requerida para un cable de fibras de carbono adecuado para la fabricación de un material compuesto es una apertura de fibra adecuada sin causar separación del cable.

Referencia de patente n° 1: Solicitud japonesa publicada sin examen n° 1998-25627 (Reivindicaciones).
Referencia de patente n° 2: Solicitud japonesa publicada sin examen n° 2006-183173 (Reivindicaciones).
Referencia de patente n° 3: Solicitud japonesa publicada sin examen n° 2005-133274 (Reivindicaciones).
Referencia de patente n° 4: Solicitud japonesa publicada sin examen n° 2002-327339 (Reivindicaciones).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

PROBLEMA TÉCNICO

[0014] Los inventores han realizado intensamente una investigación para la resolución de los problemas anteriores. Finalmente, hemos encontrado un proceso donde un cable de fibras precursoras preparado usando hileras con 20.000 a 30.000 agujeros de hilatura por una hilera es entrelazado bajo condiciones predeterminadas y luego experimenta oxidación y carbonización y oxidación de superficie predeterminadas bajo condiciones particulares. Este proceso puede proporcionar un cable de fibras de carbono con apertura de fibra fácil mientras que es resistente a la separación del cable. Como resultado de la investigación anterior, se ha conseguido la presente invención.

[0015] Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un cable de fibras de carbono en el que los problemas anteriores se resuelven y un proceso de producción para ello.

SOLUCIÓN TÉCNICA

[0016] La presente invención que puede conseguir el objetivo anterior tiene los siguientes aspectos.

[0017] [1] Un cable de fibras de carbono comprendiendo un haz de 20.000 a 30.000 fibras de carbono, cada una de las cuales tiene en su superficie una pluralidad de pliegues paralelos a la dirección del eje de fibra de la fibra de carbono y en el cual, medido por microscopía de sonda de barrido, una distancia entre pliegues en la superficie de dicha fibra de carbono es 120 a 160 nm, una profundidad de pliegue en la superficie es de 12 a menos de 23 nm, un diámetro de fibra media es de 4,5 a 6,5 μm , un área de superficie específica es de 0,9 a 2,3 m^2/g y una densidad es de 1,76 g/cm^3 o más, donde dicho cable de carbono tiene una resistencia a la tracción de cable de 5900 MPa o más y un módulo de tensión de cable de 300 GPa o más; un cable enrollado en una bobina con una tensión de 9,8 N tiene una anchura de cable de 5,5 mm o más; y ninguna separación de cable se observa en un método de evaluación de separación de cable donde un cable de fibras de carbono en desplazamiento con una tensión de 9,8 N pasa a través de tres barras de acero inoxidable.

[0018] [2] Un proceso para producir el cable de fibras de carbono como se describe en [1], comprendiendo el paso de un cable de hilo solidificado preparado por hilatura de una solución madre de hilatura usando una hilera con 20.000 a 30.000 agujeros de hilatura a través de una boquilla de entrelazado a una presión de soplado de aire comprimido de 20 a 60 kPa como indicador de presión para proporcionar un cable de fibras precursoras; luego oxidación de dicho cable de fibras precursoras en aire caliente a 200 a 280 °C para proporcionar un cable de fibra oxidada; realizando primero carbonización por primera extensión de dicho cable de fibra oxidado con una proporción de extensión de 1,03 a 1,06 a una temperatura de 300 a 900 °C en una atmósfera de gas inerte y luego con una segunda extensión con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01 (segunda extensión); luego, realizando segunda carbonización a una temperatura de 1360 a 2100 °C en una atmósfera de gas inerte; y luego, oxidación de dos veces o más la superficie del cable de fibras de carbono obtenido después de dicha carbonización, por oxidación electrolítica en una solución electrolítica con un pH de 0 a 5,5, un potencial de oxidorreducción de + 400 mV o más y un producto de un pH y un potencial de oxidorreducción de 0 a 2300.

[0019] [3] El proceso para producir un cable de fibras de carbono como se describe en [2], donde dicha solución madre de hilatura es una solución acuosa de cloruro de zinc o una solución de un polímero acrílico en un solvente orgánico.

EFFECTO VENTAJOSO

[0020] El cable de fibras de carbono de la presente invención es producido usando un cable precursor derivado de una única hilera, de modo que es resistente a la separación del cable durante la apertura de la fibra a pesar del hecho de que ésta consiste en 20.000 o más fibras únicas. Por lo tanto, en la producción de un material compuesto, el cable puede abrirse en gran medida para ser impregnado con una resina. Como resultado, un material compuesto con propiedades físicas buenas puede ser preparado. Además, ya que cada única fibra en el cable de fibras de carbono es preparada usando una única hilera, la variación en las propiedades físicas es pequeña entre las fibras únicas. Así, una resistencia a la tracción de cable y un módulo de tensión de cable del cable de fibras de carbono son superiores a aquellos para un cable de fibras de carbono convencional que consiste en 20.000 o más fibras únicas preparadas por recogida de una pluralidad de cables.

[0021] Cada fibra de carbono que constituye el cable de fibras de carbono tiene una distancia de inter-superficie-pliegue, una profundidad y un área de superficie específica dentro de intervalos predeterminados y, por lo tanto, muestra buena adhesividad a una resina matricial. Por lo tanto, usando el cable de fibras de carbono de la invención se puede producir un material compuesto con propiedades físicas del material compuesto mejoradas tales como un alto módulo elástico comprimible y una alta resistencia a la tracción, que es particularmente requerido en aplicaciones aeroespaciales.

[0022] El proceso para producir un cable de fibras de carbono de la presente invención es conveniente para una producción a gran escala porque un cable de fibras precursoras puede ser formado usando una hilera con 20.000 o más agujeros de hilatura en un proceso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0023]

La FIG. 1 es una vista en corte transversal esquemática parcial que ilustra un ejemplo de un filamento de fibras de carbono que constituye un cable de fibras de carbono de la presente invención.

La FIG. 2 es una vista conceptual que ilustra un ejemplo de una boquilla de entrelazado usada en un proceso para producir un cable de fibras de carbono de la presente invención.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra cambio de un módulo elástico en las fibras oxidadas PAN para aumentar temperatura durante la primera extensión en el primer paso de carbonización.

La FIG. 4 es un gráfico que muestra cambio de un tamaño de cristalita en las fibras oxidadas PAN para aumentar temperatura durante la primera extensión en el primer paso de carbonización.

La FIG. 5 es un gráfico que muestra cambio en una densidad de la primera fibra extendida para aumentar temperatura durante la segunda extensión en el primer paso de carbonización.

La FIG. 6 es un gráfico que muestra cambio en una densidad de la primera fibra carbonizada para aumentar temperatura durante la primera extensión en el segundo paso de carbonización.

La FIG. 7 es un gráfico que muestra cambio en un tamaño de cristalita en la primera fibra carbonizada para aumentar temperatura durante la primera extensión en el segundo paso de carbonización.

La FIG. 8 es un gráfico que muestra cambio en una densidad de la primera fibra extendida para aumentar temperatura durante la segunda extensión en el segundo paso de carbonización.

EXPLICACIÓN DE REFERENCIA

[0024] 2: fibras de carbono, 4: valor máximo en una forma de onda, 6: depresión en una forma de onda, a: distancia entre valores máximos (distancia entre pliegues), b: diferencia en la altura entre un valor máximo y una depresión (profundidad de pliegue), 12: boquilla de entrelazado, 14: fibra precursora, 16: entrada de aire comprimido, 18: aire comprimido y 20: corriente de aire.

Mejor modo para la realización de la invención

[0025] Detallaremos la presente invención.

[0026] Un cable de fibras de carbono de la presente invención consiste en un grupo de 20.000 a 30.000, preferiblemente 20.000 a 26.000 fibras únicas (fibras de carbono).

[0027] Una resistencia a la tracción de cable de esta fibra de carbono es 5900 MPa o más, preferiblemente 5970 MPa o más. El límite superior es generalmente, pero no está limitado a, aproximadamente 6500 MPa.

[0028] Un módulo de tensión de cable de esta fibra de carbono es 300 GPa o más, preferiblemente 308 a 370 GPa. Aquí, a veces, una resistencia a la tracción de cable de una fibra de carbono es simplemente llamada "resistencia" y un módulo de tensión de cable de una fibra de carbono es simplemente llamada "módulo elástico".

[0029] Este cable de fibras de carbono tiene una anchura de cable de 5,5 mm o más, preferiblemente de 6 a 10 mm, más preferiblemente de 6 a 8 mm como determinado por un método de medición de anchura de cable descrito más

abajo. Esta anchura de cable es un valor obtenido por medición directa de una anchura de cable en una bobina enrollada con una tensión de 9,8 N.

[0030] Además, en este cable de fibras de carbono, ninguna separación de cable se observa en un método de evaluación de separación de cable descrito más abajo.

[0031] En las superficies de las fibras de carbono (fibras únicas) constituyendo un cable de fibras de carbono de la presente invención, se ha formado una pluralidad de pliegues en la misma dirección como una dirección de eje de fibra.

[0032] Un área de superficie específica de una fibra de carbono como determinada por el método de medición descrito más abajo es 0,9 a 2,3 m²/g.

[0033] Una densidad de una fibra de carbono es 1,76 g/cm³ o más, preferiblemente 1,76 a 1,80 g/cm³.

[0034] Un diámetro medio de una fibra de carbono es preferiblemente 4,5 a 6,5 μm, más preferiblemente 5,0 a 6,0 μm.

[0035] La FIG. 1 es una vista en sección transversal parcial que ilustra un ejemplo de una fibra de carbono que constituye un cable de fibras de carbono de la presente invención.

[0036] La Fig. 1 muestra una sección transversal de una fibra de carbono tomada en un plano perpendicular a un eje de fibra de carbono. La superficie de una fibra de carbono 2 de este ejemplo tiene un pliegue formado por fluctuación en un diámetro de fibra de carbono a lo largo de la dirección circunferencial de la fibra. En la FIG. 1, "4" indica un valor máximo con un diámetro más grande. Luego, "6" es una depresión con un diámetro más pequeño.

[0037] Luego, "a" indica una distancia de intervalo máximo (distancia de pliegue). Después, "b" indica una diferencia en la altura entre un valor máximo y una depresión (profundidad de pliegue). Una distancia de pliegue "a" y una profundidad de pliegue "b" se pueden determinar por microscopía de sonda de barrido. Observación microscópica de sonda de barrido de la superficie de una fibra de carbono indica una distancia de pliegue "a" = 120 a 160 nm y una profundidad de pliegue de superficie "b" = 12 a menos de 23 nm.

[0038] Un cable de fibras de carbono de la presente invención puede ser preparado, por ejemplo, por el siguiente método.

Solución madre de hilatura

[0039] Una materia prima para producir un cable de fibras de carbono de la presente invención es una solución madre de hilatura para producir una fibra precursora. Una solución madre de hilatura puede ser cualquier solución madre de hilatura conocida para producir una fibra de carbono sin ninguna restricción. Entre estas, es preferida una solución madre de hilatura para producir una fibra de carbono acrílica. Específicamente, es preferida una solución madre de hilatura preparada por homopolimerización de un monómero de acrilonitrilo o copolimerización de monómero de acrilonitrilo en 90 % en peso o más, preferiblemente 95 % en peso o más con otros monómeros. Ejemplos de otro monómero que se copolimeriza con acrilonitrilo incluyen ácido acrílico, metil acrilato, ácido itacónico, metacrilato metílico y acrilamida.

[0040] Una solución madre de hilatura es preferiblemente una solución acuosa de cloruro de zinc o una solución 5 a 20 % en peso del polímero de acrilonitrilo anterior en un solvente orgánico tal como dimetilformamida (DMF) y N,N-dimetilacetamida (DMAc).

Hilatura

[0041] Una solución madre de hilatura se expulsa de una hilera con 20.000 a 30.000, preferiblemente 20.000 a 26.000 agujeros de hilatura por hilera. Una solución madre de hilatura expulsada de un agujero de hilatura puede ser solidificada por, por ejemplo, hilatura en húmedo, hilatura en seco-húmedo y hilatura en seco. Utilizando este método de hilatura, una solución madre de hilatura se solidifica para dar un hilo solidificado.

[0042] La hilatura en húmedo es un método donde una hilera se sumerge en un líquido de solidificación (una mezcla de un solvente y agua usada en la producción de una solución madre de hilatura) enfriado a una temperatura baja en un baño de solidificación y la solución madre de hilatura se expulsa directamente de la hilera en el baño de solidificación. Hilatura en seco-húmedo es un método donde primero, una solución madre de hilatura se expulsa de una hilera al aire, pasa a través de un espacio de aproximadamente 3 a 5 mm y se suministra luego a un baño de solidificación.

[0043] Por hilatura en húmedo, un pliegue fino se forma espontáneamente en la superficie de la fibra de carbono obtenida finalmente. Una distancia de pliegue y una profundidad de pliegue de superficie se pueden ajustar seleccionando las condiciones de hilatura. La presencia de este pliegue puede ser prevista para adhesividad mejorada de una fibra de carbono a una resina en la producción de un material compuesto. Un método de hilatura es, por lo tanto, preferiblemente hilatura en húmedo. Aquí, el agujero de hilatura generalmente tiene una forma circular perfecta. En la

hilatura en seco, un pliegue puede formarse, por ejemplo, modificando la forma del agujero de hilatura o ajustando las condiciones de hilatura. Además, una distancia de pliegue, una profundidad de pliegue de superficie y similares pueden ajustarse, dependiendo de las condiciones de oxidación de superficie descritas más abajo.

5 [0044] Luego, el hilo solidificado es apropiadamente sometido a tratamiento común tal como lavado con agua, secado y extensión.

10 [0045] En el paso de hilatura anterior, es preferible añadir un aceite a una fibra acrílica o similar para mejorar resistencia al calor y/o hilatura estable. El aceite es preferiblemente un aceite conocido como una combinación de un aceite permeable con un grupo hidrofílico y un aceite de silicona.

Entrelazado

15 [0046] En el paso de hilatura, un enredo (entrelazamiento) ocurre entre varios hilos de fibras precursoras que constituyen un cable de fibras precursoras o una adhesión temporal ocurre debido a la lubricación. Además, puede ocurrir una apertura excesiva de fibra. Esto lleva a la generación de enredos y a la rotura de una fibra precursora. Para evitar estos problemas, se lleva a cabo el entrelazado. El entrelazado parcialmente desenreda un cable, alcanzando un entrelazamiento apropiado antes de la apertura de fibra.

20 [0047] El entrelazado se lleva a cabo dejando pasar un cable de fibras precursoras a través de una boquilla de entrelazado, por ejemplo, mostrado en la FIG. 2.

25 [0048] En la FIG. 2, "12" es una boquilla de entrelazado. Un cable de fibras precursoras 14 pasa a través del interior de un cuerpo cilíndrico principal 12a que constituye la boquilla de entrelazado 12. La boquilla de entrelazado 12 tiene una pluralidad de (tres en esta figura) entradas de aire comprimido 16 penetrando en el cuerpo cilíndrico principal 12a. Aire comprimido 18 se suministra en el cuerpo cilíndrico principal 12a a través de las entradas de aire comprimido 16. El aire comprimido suministrado genera corriente de aire 20 en el cuerpo cilíndrico principal 12a. Una presión de soplado de aire comprimido se mantiene a de 20 a 60 kPa como indicador de presión.

30 [0049] Cuando la presión de soplado de aire comprimido es inferior a 20 kPa, se elimina el entrelazamiento entre fibras precursoras en el cable de fibras precursoras generado durante el paso de hilatura y el cable de fibras precursoras la fibra se abre.

35 [0050] Cuando una presión interna es de 20 a 60 kPa, la apertura de fibra y entrelazamiento ocurren en un grado apropiado, dando como resultado una mejora en la convergencia de un cable de fibras precursoras.

40 [0051] Una presión de soplado de aire comprimido superior a 60 kPa conduce a un entrelazamiento excesivo en un cable de fibras precursoras, dando como resultado daño de las fibras precursoras y finalmente deterioro en la resistencia de cable. En este entrelazado, una presión de soplado de aire comprimido se ajusta dentro del intervalo apropiado descrito arriba (20 a 60 kPa como indicador de presión), para conseguir la apertura de fibra apropiada y el entrelazamiento en un cable sin un daño de las fibras.

45 [0052] Por el entrelazamiento anterior, se provee un cable de fibras precursoras usado en el método de la presente invención.

Oxidación

50 [0053] Las fibras precursoras así entrelazadas se oxidan en el aire caliente a de 200 a 280 °C. Esta oxidación causa, cuando una fibra precursora es una fibra acrílica, una reacción de ciclación intra-molecular, dando como resultado aumento en una cantidad de unión de oxígeno en la fibra acrílica. Como resultado, estas reacciones proporcionan fibras acrílicas oxidadas (OPF) en las que las fibras acrílicas se han hecho resistentes a fusión y retardantes de llamas.

55 [0054] En la oxidación, fibras precursoras son extendidas generalmente con una proporción de extensión de 0,85 a 1,30. Para suministrar una fibra de carbono con resistencia alta y módulo elástico alto, una proporción de extensión es preferiblemente 0,95 o más. La oxidación anterior proporciona fibras oxidadas con una densidad de fibra de 1,3 a 1,5 g/cm³. Una tensión aplicada a las fibras precursoras durante la oxidación es tal que una proporción de extensión está en el intervalo anterior.

Primera carbonización

60 [0055] Las fibras oxidadas anteriores se carbonizan en el primer paso de carbonización. En el primer paso de carbonización, las fibras oxidadas experimentan, en una atmósfera inerte, la primera extensión con una proporción de extensión de 1,03 a 1,06 mientras son calentadas dentro de un intervalo de temperatura de 300 a 900 °C. Luego, estas sufren la segunda extensión con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01 mientras una temperatura aumenta. Esta extensión proporciona las primeras fibras carbonizadas, con una densidad de fibra de 1.50 a 1,70 g/cm³.

Primera extensión en el primer paso de carbonización

[0056] La primera extensión en el primer paso de carbonización es iniciada bajo aumento de temperatura, en el intervalo de temperatura a partir del cual un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo en el punto donde un módulo elástico aumenta a 9,8 GPa, al punto donde una densidad de las fibras alcanza 1,5 g/cm³ y al punto donde un tamaño de cristalita de las fibras alcanza 1,45 nm como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °).

[0057] El intervalo de temperatura a partir del punto donde un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo al punto donde un módulo elástico aumenta a 9,8 GPa se indica como "B" en la FIG. 3.

[0058] Por la extensión dentro de la escala a partir del punto donde un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo al punto donde un módulo elástico aumenta a 9,8 GPa, una parte con un módulo elástico bajo en la fibra oxidada se extiende eficazmente mientras se evita rotura de hilo. Además, durante esta extensión, las fibras son altamente orientadas, dando como resultado primeras fibras extendidas densas.

[0059] Si la extensión se inicia con la proporción de extensión anterior antes un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo (el intervalo de "a"), aumenta rotura de hilo, conduciendo de manera no deseada a deterioro significativo en la resistencia de las fibras de carbono obtenidas.

[0060] Si un módulo elástico de las fibras oxidadas se reduce a un valor mínimo y luego la extensión se inicia con la proporción de extensión anterior el módulo elástico alcanza 9,8 GPa (el intervalo "y"), las fibras oxidadas tienen un alto módulo elástico, conduciendo a extensión forzada. Como resultado, defectos y huecos en las fibras aumentan. Así, la primera extensión se lleva a cabo en el intervalo de módulo elástico anterior.

[0061] Extendiendo las fibras oxidadas en el intervalo a partir del punto donde una densidad de las fibras oxidadas alcanza 1,5 g/cm³, la orientación se puede mejorar mientras se previene formación de huecos, dando como resultado alta calidad de primeras fibras extendidas.

[0062] Si la primera extensión se conduce con la proporción de extensión anterior en el intervalo donde una densidad de las fibras oxidadas es superior a 1,5 g/cm³, las fibras oxidadas se extienden fuertemente, conduciendo a aumento en la formación de huecos. En tal caso, las fibras de carbono finalmente obtenidas tienen un defecto estructural y una baja densidad.

[0063] Si una proporción de extensión de las fibras oxidadas durante la primera extensión es inferior a 1,03, las fibras oxidadas están orientadas de forma poco adecuada. Consecuentemente, fibras de carbono de resistencia alta no pueden obtenerse. Por otro lado, si la proporción de extensión es superior a 1,06, rotura de hilo ocurre y así fibras de carbono de calidad alta/resistencia alta no pueden obtenerse.

Segunda extensión en el primer paso de carbonización

[0064] En la segunda extensión en la primera carbonización, las fibras después de la primera extensión sufren la segunda extensión con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01. La extensión se lleva a cabo, bajo aumento de temperatura, en el intervalo donde una densidad de fibra después de la primera extensión continúa aumentando durante la segunda extensión y donde, como se muestra en la FIG. 4, un tamaño de cristalita de las fibras después de la primera extensión es 1,45 nm o menos.

[0065] Un tamaño de cristalita es un valor medido como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °).

[0066] Cuando una temperatura de extensión está en aumento durante el segundo paso de extensión, aparecen las condiciones en las que una densidad de las fibras después de la primera extensión no varía (no aumenta), las condiciones en las que esta continúa aumentando, y las condiciones en que esta aumenta y luego se reduce (las condiciones en las que una densidad de fibra se reduce durante la segunda extensión) como se muestra en la FIG. 5.

[0067] Entre estas condiciones, bajo las condiciones en las que una densidad de las fibras después de la primera extensión continúa aumentando durante la segunda extensión, extensión se puede conducir con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01 para prevenir formación de huecos y finalmente para proporcionar fibras de carbono densas. Las condiciones en las que la densidad continúa aumentando no incluyen el intervalo donde la densidad no varía y el intervalo donde la densidad se reduce temporalmente.

[0068] La reducción de una densidad de fibra durante la segunda extensión indica formación de huecos. En este caso, no se puede obtener una fibra de carbono densa. La presencia del intervalo donde una densidad de fibra no varía durante la segunda extensión indica orientación insuficiente y estado de densificación. Así, la segunda extensión es el intervalo donde la densidad de fibra continúa aumentando.

[0069] Por la extensión con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01 en el intervalo donde un tamaño de cristalita de las fibras después de la primera extensión es 1,45 nm o menos, ocurre la densificación sin crecimiento del cristal. Además, formación de huecos se puede evitar para proporcionar finalmente fibras de carbono con densidad mejorada.

[0070] Un tamaño de cristalita se aumenta por extensión a alta temperatura. Si la segunda extensión se conduce en el intervalo de temperatura donde un tamaño de cristalita aumenta más de 1,45 nm, la formación de huecos en las fibras es acelerada. Además, ocurre la rotura de hilo, dando como resultado deterioro en la calidad de la fibra. Consecuentemente, no pueden ser proporcionadas fibras de carbono de resistencia alta. Por lo tanto, la segunda extensión se conduce en el intervalo de tamaño de cristalita anterior.

[0071] Si una proporción de extensión es inferior a 0,9 en la segunda extensión, la orientación de fibra se deteriora significativamente. Como resultado, fibras de carbono de resistencia alta no pueden obtenerse.

[0072] Si una proporción de extensión es superior a 1,01, rotura de hilo ocurre durante la extensión, de modo que fibras de carbono de alta calidad y de resistencia alta no pueden obtenerse. Por lo tanto, una proporción de extensión está en el intervalo de 0,9 a 1,01 durante la segunda extensión.

[0073] Para suministrar fibras de carbono de resistencia alta, las primeras fibras carbonizadas preferiblemente tienen un grado de orientación de 76,0 % o más como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °).

[0074] Si el grado de orientación es inferior a 76,0%, fibras de carbono de resistencia alta no pueden ser proporcionadas.

[0075] Como se ha descrito anteriormente, las fibras oxidadas en el primer paso de carbonización experimentan la primera extensión y la segunda extensión para proporcionar las primeras fibras carbonizadas.

[0076] En el primer paso de carbonización, la carbonización puede ser conducida usando un horno. Alternativamente, la carbonización se puede conducir en una serie de procesos que usan dos o más hornos. Alternativamente, la carbonización se puede conducir en pasos separados.

Segunda carbonización

[0077] En la segunda carbonización, las primeras fibras obtenidas por el método anterior son extendidas bajo una atmósfera inerte a una temperatura de 1360 a 2100 °C con una proporción de extensión de 0,9 a 1,01, para proporcionar fibras de segunda carbonización. Este paso puede ser, si es necesario, dividido en un primer y un segundo paso de extensión.

[0078] Además, para fabricación de las fibras de carbono obtenidas tienen un módulo elástico requerido, un tercer paso de carbonización puede ser, si es necesario, conducido después de la segunda extensión en el segundo paso de carbonización para la calefacción de los cables de fibras de carbono.

[0079] En el segundo paso de carbonización, carbonización puede ser conducida usando un horno. Alternativamente, la carbonización se puede conducir en una serie de pasos usando dos o más hornos. Alternativamente, la carbonización se puede conducir en pasos separados.

Primera extensión en el segundo paso de carbonización

[0080] En el segundo paso de carbonización, las primeras fibras carbonizadas se extienden en el intervalo donde una densidad de las fibras continúa aumentando, donde un contenido de nitrógeno de las fibras se mantiene a 10 % en peso o más y donde un tamaño de cristalita de las fibras es 1,47 nm o menos.

[0081] Las figuras 6 y 7 muestran, como ejemplo, cambio en una densidad y un tamaño de cristalita como determinado por medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 26 °), en la primera extensión en el segundo paso de carbonización para las primeras fibras carbonizadas, respectivamente.

[0082] En la primera extensión en el segundo paso de carbonización, una tensión de fibra ("F", en MPa) varía, dependiendo de un diámetro de fibra, que es, un área de sección transversal de fibra ("S", en mm²) después del primer paso de carbonización. En la presente invención, una tensión de fibra ("B", en mN) se usa como un factor de tensión. Esta tensión de fibra está en el intervalo que cumple la siguiente fórmula:

$$1.24 > B > 0.46$$

donde

$$B = F \times S,$$

$$S = \pi D^2/4,$$

y

D es un diámetro de la primera fibra carbonizada (mm).

5 Aquí, un área de sección transversal de fibra "S" se calcula a partir de un diámetro de fibra, asumiendo que la sección transversal de la fibra es un círculo perfecto. Un diámetro de fibra es un diámetro de fibra medio (medición repetida, n=20) como medido usando un microscopio micrométrico según JIS-R-7601.

Segunda extensión en la segunda carbonización

10 [0083] Las primeras fibras extendidas obtenidas por el método anterior experimentan la segunda extensión descrita más abajo.

[0084] En esta segunda extensión, las primeras fibras extendidas son extendidas, durante la carbonización, en el intervalo de aumento de temperatura donde una densidad no varía o donde la densidad se reduce.

15

[0085] La fig. 8 muestra, como ejemplo, cambio en una densidad de las primeras fibras extendidas en la segunda extensión y el intervalo de condición de la segunda extensión.

20 [0086] En la segunda extensión en el segundo paso de carbonización, una tensión ("H", en MPa) de las fibras que son extendidas varía, dependiendo de un diámetro de fibra, que es, un área de sección transversal de fibra ("S", en mm²) después del primer paso de carbonización. En la presente invención, una tensión de fibra ("E", en mN) se usa como factor de tensión. Esta tensión de fibra está en el intervalo que cumple la siguiente fórmula:

$$2.80 > E > 0.23$$

donde

25

$$E = H \times S,$$

$$S = \pi D^2/4,$$

y

D es un diámetro de la primera fibra carbonizada (mm).

Un diámetro de la segunda fibra carbonizada es preferiblemente 4,5 a 6,5 μm.

30

Oxidación de superficie

35 [0087] Las segundas fibras extendidas obtenidas después de la segunda extensión en la segunda carbonización se electrolizan por oxidación de la superficie de fibra. El número de fase de la oxidación de superficie es 2 o más, preferiblemente 3 a 10. Cuando la fase es uno, grado de oxidación de la superficie de las fibras de carbono obtenidas varía significativamente. Así, las fibras de carbono tienen un área de superficie específica insuficiente y, por lo tanto, un material compuesto preparado usando las fibras de carbono tiene resistencia insuficiente.

40 [0088] Una solución electrolítica usada en la oxidación de superficie tiene un pH de 0 a 5,5. Un potencial de oxidorreducción (ORP) es +400 mV o más, preferiblemente +500 mV o más.

[0089] Un producto del valor de pH y el valor ORP es 0 a 2300, preferiblemente 0 a 100.

45 [0090] Si cada una de las propiedades físicas de la solución electrolítica sale como el intervalo de arriba, una distancia de pliegue de superficie, una profundidad de pliegue de superficie, un área de superficie específica y un módulo elástico de las fibras de carbono obtenidas tienden a partir de los intervalos de la presente invención.

50 [0091] No hay restricciones particulares a la solución electrolítica cuanto un pH, un ORP y un producto de pH y ORP se puede ajustar en los intervalos anteriores, y una solución electrolítica de un ácido inorgánico o sal de ácido inorgánico como un electrolito en agua se puede usar. Ejemplos particularmente preferidos de un electrolito incluyen ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

Encolado

55 [0092] Las fibras después de la oxidación de superficie luego son, si es necesario, encoladas. El encolado se puede conducir por un método conocido. Un agente de encolado puede ser apropiadamente seleccionado, dependiendo de una aplicación. Es preferible aplicar uniformemente el agente de encolado a las fibras y luego secarlas.

Enrollamiento

[0093] Las fibras después del encolado anterior son, si es necesario, enrolladas en, por ejemplo, una bobina. El enrollamiento se puede conducir por un método conocido. Generalmente, fibras de carbono son enrolladas en, por ejemplo, una bobina bajo una tensión de 9,8 a 29,4 N y empaquetadas.

[0094] Las fibras de carbono así obtenidas tienen un pliegue en la superficie de fibra, de modo que cuando son combinadas con un material matricial para proporcionar un material compuesto, muestran adhesividad buena al material matricial. Estas fibras de carbono se mejoran en una resistencia de cable impregnada con resina, un módulo elástico de cable impregnado con resina y una densidad mientras tiene pequeños enredos y rotura de hilo.

EJEMPLOS

[0095] Se describirá además específicamente la presente invención con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Las condiciones de tratamiento y los métodos de evaluación para las propiedades físicas de fibras precursoras, fibras oxidadas y fibras de carbono en ejemplos y ejemplos comparativos se describirán a continuación.

Densidad

[0096] Una densidad fue determinada por un método de Arquímedes. Prueba A fibra fue desgasificada en la acetona antes de medición.

Tamaño de cristalita y grado de orientación en medición de rayos X de gran angular (ángulo de difracción: 17 ° o 26 °)

[0097] Un difractómetro de rayos X (Rigaku Corporation, RINT1200L) y un ordenador (Hitachi, Ltd., 2050/32) se usaron. Tamaños de cristalita a un ángulo de difracción de 17 ° y 26 ° fueron determinados de un patrón de difracción. Un grado de orientación fue determinado a partir de anchura media.

Grado de entrelazamiento de un cable

[0098] Un cable de un metro para ser medido fue preparado y suspendido verticalmente. Un dispositivo de sujeción que fue uno con 20 g de peso con un gancho fue enganchado en el cable suspendido y el dispositivo de sujeción se dejó caer naturalmente. La posición en la que el dispositivo de sujeción fue enganchado fue en el centro en la dirección de anchura de cable y 5 cm debajo del extremo superior del cable. Una distancia desde la posición de enganche a la posición en la que el peso de caída detenido fue medida ("A" cm). Un grado de entrelazamiento de cable fue determinado de la siguiente ecuación. El número de medición fue n = 5 y un promedio de los valores medidos fue calculado como un grado de entrelazamiento del cable.

$$\text{Grado de entrelazamiento de cable} = 100 \text{ cm/A cm}$$

Módulo elástico de una única fibra en las primeras fibras extendidas en el primer paso de carbonización

[0099] Un módulo elástico de una única fibra en las primeras fibras extendidas del primer paso de carbonización fue determinado según el método definido en JIS R 7606(2000).

Resistencia y módulo elástico de fibras de carbono

[0100] Resistencia y un módulo elástico fueron determinados para las segundas fibras carbonizadas y las terceras fibras carbonizadas (fibras de carbono) según el método definido en JIS R 7601.

Método para determinar la forma de las fibras de carbono

[0101] Una diferencia en la altura entre un valor máximo y una depresión (profundidad de pliegue) se puede expresar por una aspereza superficial cuadrada media. El método de medición se describe más abajo.

[0102] Una muestra de fibras de carbono para evaluación fue colocada en un disco de acero inoxidable para medición y la fibra de carbono fue sujeta por ambos extremos. Medición fue conducida para la fibra de carbono fijada en el modo de contacto intermitente que usa un microscopio de sonda de barrido (DI Company, SPM NanoscopeII). Los datos así obtenidos fueron sometidos a corrección de curva cuadrática usando un paquete de software, para determinar una aspereza superficial cuadrada media.

[0103] Una distancia de intervalo máximo (distancia de pliegue) fue medida usando el mismo microscopio de sonda de barrido. La medición fue conducida para un área de 2 μm cuadrada y el número de pliegues fue determinado de la forma de imagen obtenida. La medición se repitió cinco veces y un promedio se calculó como una distancia de pliegue.

Variación de un grado de oxidación en una superficie de fibras de carbono

[0104] Variación de un grado de oxidación en una superficie de fibras de carbono se puede determinar por voltametría cíclica. Una solución acuosa de ácido fosfórico con una conductividad eléctrica de 90 mS/cm fue preparada. Una electrodo de referencia fue un electrodo Ag/AgCl, un electrodo contador fue un electrodo de platino con una área de superficie adecuada y un electrodo de trabajo fue un haz de fibras de carbono.

[0105] Un intervalo de barrido potencial fue -0,2 V a 0.8 V, y un índice de barrido potencial fue 5 mV/seg. Después de tres o más barridos, una curva de corriente de potencial fue extraída. Después de confirmación de que la curva de corriente de potencial se volvió estable, una corriente fue leída usando un potencial a +0,4 V al electrodo Ag/AgCl como referencia.

[0106] De la siguiente ecuación, la propiedad de superficie Ipa de la fibra de carbono fue calculada.

$$Ipa (\mu A/cm^2) = Actual (\mu A) / Longitud de muestra (cm) \times [4\pi \cdot peso base (g/m) \text{ número de filamentos/densidad } (g/cm^3)]^{0.5}$$

Variación en un grado de tratamiento de superficie fue determinado por el siguiente método.

[0107] Para determinación de variación en un grado de tratamiento de superficie de fibras de carbono, un cable de fibras de carbono fue dividido en dos o tres hilos, cada uno de los cuales fue medidos un Ipa. Usando el Ipa valor medido para cada cable de fibras de carbono dividido, una proporción de su desviación típica a un promedio, que es, un valor C.V. fue determinado. El valor C.V. fue definido como variación en un Ipa.

Área de superficie específica de fibras de carbono

[0108] Usando un aparato de medición de área de superficie específica [un aparato de medición de adsorción de gas completamente automático AUTOSORB-1, Yuasa Ionics Inc.], un área de superficie específica de las fibras de carbono fue determinada. Un gramo de las fibras de carbono fue tomado e insertado en un dispositivo de sujeción para medición de conducción. Un gas usado fue gas de kriptón.

Método de evaluación para separación de cable en un cable de fibras de carbono

[0109] Tres barras de acero inoxidable con un diámetro de 15 mm (aspereza superficial: 150 cuenta) fueron colocadas en paralelo entre sí con una distancia de 5 cm. Un cable de fibras de carbono fue colocado en las tres barras de acero inoxidable en forma de zig-zag. Mientras una tensión posterior de 9,8 N fue aplicada, el cable pasó sobre las tres barras de acero inoxidable a 5 m/min. El cable en la barra de acero inoxidable sobre las que el cable finalmente pasó se observó durante 5 min para la valoración de la presencia de separación de cable.

Método de evaluación para una anchura de cable de fibras de carbono

[0110] Una anchura del cable enrollado en la bobina con una tensión de 9,8 N fue directamente medida. Una anchura del cable fue medida en la dirección de longitud con el número de repetición n = 5 (medición a 5 puntos/m), y un promedio de estos valores medidos fueron definidos como una anchura de cable.

Método de evaluación para fibra seca después de impregnación con resina

[0111] Primero, una resistencia de cable y un módulo elástico de cable fueron medidos según el método definido en JIS R 7601. Luego, una sección separada de una muestra rota después de la medición fue observada por SEM (microscopio electrónico de barrido). Una fibra sin una resina fue considerada como fibra seca.

Ejemplo 1

[0112] Una solución madre de hilatura prima fue expulsada a través de una hilera con 24.000 agujeros por hilera (una hilera por 24.000 filamentos) en una solución acuosa de cloruro de zinc y solidificada para proporcionar un hilo solidificado. La solución de hilatura de materia prima fue un copolímero acrílico preparado por polimerización de 95 % en peso de acrilonitrilo / 4% en peso de metil acrilato / 1 % en peso de ácido itacónico.

[0113] Este hilo solidificado fue lavado con agua, con aceite, secado y extendido, y luego pasado a través de una boquilla de entrelazado a una presión indicadora de 50 kPa, para proporcionar un cable de fibras precursoras con un grado de entrelazamiento de 3,5 que consiste en 24000 fibras precursoras acrílicas con un diámetro de fibra de 9,0 μm.

[0114] Este cable de fibras precursoras fue oxidado mientras se extendía con una proporción de extensión de 1,05 en un horno de oxidación de aire caliente con una temperatura de entrada (temperatura mínima) de 230 °C y una temperatura de salida (temperatura máxima) de 250 °C. Por la oxidación, un cable de fibra acrílica oxidada con una densidad de fibra de 1,36 g/cm³, un grado de entrelazamiento de 5 y un diámetro de fibra de 8,5 μm fue preparado. Este paso de oxidación fue muy estable.

[0115] Después, usando un primer horno de carbonización mantenido bajo una atmósfera inerte, el cable de fibra oxidado fue sometida a la primera extensión y a la segunda extensión. En el primer horno de carbonización, una temperatura de entrada (temperatura mínima) fue 300 °C y una temperatura de salida (temperatura máxima) fue 800 °C.

5 [0116] La primera extensión fue conducida en el intervalo "B" en la FIG. 3 con una proporción de extensión de 1,05. Las fibras después de la primera extensión, es decir, las primeras fibras tuvieron un único módulo elástico de fibra de 8,8 GPa, una densidad de 1,40 g/cm³ y un tamaño de cristalita de 1,20 nm y rotura de hilo no se observó.

10 [0117] Luego, las primeras fibras fueron sometidas a la segunda extensión en la primera carbonización. Las condiciones de la segunda extensión estuvieron en el intervalo de temperatura donde una densidad continua para aumentar y un tamaño de cristalita fue 1,45 nm o menos (FIG. 4, 5). Una proporción de extensión se fijó en 1,00.

15 [0118] Así, se había proporcionado las primeras fibras con una densidad de 1,53 g/cm³, un grado de orientación de 77,1%, un diámetro de fibra de 6,8 µm y un área de sección transversal de fibra de $3,63 \times 10^{-5}$ mm² sin rotura de hilo.

[0119] Luego, las primeras fibras carbonizadas fueron sometidas a la primera extensión y la segunda extensión en el segundo horno de carbonización con una temperatura de entrada (temperatura mínima) de 800 °C y una temperatura de salida (temperatura máxima) de 1500 °C en una atmósfera inerte bajo las siguientes condiciones.

20 [0120] Primero, las primeras fibras fueron extendidas con una tensión de fibra de 28,1 MPa y una tensión de fibra de 1,020 mN en el intervalo de la primera extensión como se muestra en las figuras 6 y 7 para una densidad y un tamaño de cristalita, para proporcionar primeras fibras extendidas.

25 [0121] Luego, en el segundo paso de carbonización, en el intervalo de temperatura donde una densidad está en el segundo intervalo de extensión mostrado en la FIG. 8, las primeras fibras extendidas fueron extendidas con una tensión de fibra de 33,7 MPa y una tensión de fibra de 1,223 mN, para proporcionar segundas fibras carbonizadas.

30 [0122] Luego, las segundas fibras carbonizadas fueron electrolizadas en una solución electrolítica (una solución acuosa de ácido nítrico) que ha sido ajustada a un pH de 0,1, un potencial de oxidorreducción (ORP) de +600 mV y un producto del pH y el ORP (= 60), para oxidación de superficie. Una cantidad eléctrica usada para la oxidación de superficie fue 30 C por 1 g de las fibras de carbono. El número de fases de tratamiento fue tres.

35 [0123] Luego, por un método conocido, un agente de encolado se añadió a la superficie oxidada del cable de fibras de carbono, que luego se secó para dar un cable de fibras de carbono.

[0124] Este cable de fibras de carbono tuvo una densidad de 1,77 g/cm³, un diámetro de fibra de 5,1 µm, una resistencia de cable de 6,030 MPa, un módulo elástico de cable de 319 GPa y una densidad de 1,77 g/cm³.

40 [0125] En la superficie de las fibras de carbono, se observó pliegues con una distancia de pliegue de 128 nm, una profundidad de pliegue de 21 nm, un área de superficie específica de 1,0 m²/g, variación en un grado de oxidación en la superficie de 5 (Ipa-CV, en %), y este fue un cable de fibras de carbono con una anchura de cable de 6 mm con propiedades físicas buenas. No se observó ninguna fibra seca en un compuesto preparado por impregnación de las fibras de carbono con una resina matricial y polimerización del producto.

45 [0126] Los datos principales obtenidos se muestran en las figuras de 1 a 3.

Ejemplo comparativo 1

50 [0127] Dos hilos de fibra precursora acrílica fueron preparados como se describe en el ejemplo 1, sustituyendo dos hileras paralelas con 12000 agujeros por hilera (hilera por 12000 filamentos) para una hilera para 12000 filamentos. Un cable de fibras de carbono fue preparado por el procedimiento posterior como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que los dos hilos fueron reunidos en un cable durante la segunda carbonización. Unión de los hilos fue llevada a cabo cogiendo haces de cable adyacentes a través de una ranura en un rodillo para formar un haz de 24.000 filamentos de cable.

55 [0128] En el cable de fibras de carbono así preparado, separación de cable se observó por un método de evaluación de separación de cable como se muestra en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

60 [0129] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo comparativo 1, a excepción de que los cables fueron reunidos antes de la primera carbonización. Los resultados se muestran en la tabla 1. En el cable de fibras de carbono así obtenido, separación de cable se observó.

Ejemplo comparativo 3

[0130] Ocho cables de fibras precursoras acrílicas fueron preparados como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que ocho hileras con 3000 agujeros por hilera (hilera por 3000 filamentos) se usaron. Un cable de fibras de carbono fue preparado por el procedimiento posterior como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que los ocho cables fueron reunidos en un cable durante la segunda carbonización.

[0131] En el cable de fibras de carbono así preparado, separación de cable se observó por un método de evaluación de separación de cable como se muestra en la tabla 1.

Ejemplo 2

[0132] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que en el entrelazado de un cable de fibras precursoras, una presión de soplado de aire comprimido de la boquilla de entrelazado fue 30 kPa como indicador de presión.

[0133] Como se muestra en las tablas 2 y 3, todos de un grado de entrelazamiento del cable de fibras precursoras, un grado de entrelazamiento del cable de fibra oxidada y estabilidad del paso de oxidación fueron satisfactorios.

Ejemplo comparativo 4

[0134] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, sin entrelazar un cable de fibras precursoras.

[0135] Como se muestra en las tablas 2 y 3, un grado de entrelazamiento del cable de fibras precursoras fue 2 y un grado de entrelazamiento del cable de fibra oxidada fue 4. Debido a un bajo grado de entrelazamiento del cable precursor, el paso de oxidación fue inestable, dando como resultado muchas roturas de hilo.

Ejemplo comparativo 5

[0136] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que en el paso de entrelazado, una presión de soplado de aire comprimido de la boquilla de entrelazado fue 10 kPa como un indicador de presión.

[0137] Como se muestra en las tablas 2 y 3, un grado de entrelazado del cable de fibras precursoras fue 2 y un grado de entrelazado del cable de fibra oxidada fue 4 y así, debido a inestabilidad del paso de oxidación, muchas roturas de hilo ocurrieron.

Ejemplo comparativo 6

[0138] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que en el paso de entrelazado, una presión de soplado de aire comprimido de la boquilla de entrelazado fue 70 kPa como un indicador de presión.

[0139] Como se muestra en las tablas 2 y 3, un grado de entrelazado del cable de fibras precursoras fue 5 y un grado de entrelazado del cable de fibra oxidada fue 10. Debido a un alto grado de entrelazado, el cable de fibras de carbono obtenido fue impregnado insuficientemente con una resina y fibras secas se observaron en una pieza de prueba después de medición de resistencia de cable usando este cable de fibras de carbono.

Ejemplo 3

[0140] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que la temperatura de horno máxima en la segunda carbonización fue 1700 °C y una cantidad eléctrica por 1 g de fibras de carbono en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas fue 100 C.

[0141] Como se muestra en la tabla 3, el cable de fibras de carbono así obtenido fue satisfactorio en todos de una resistencia de fibras de carbono (resistencia CF), un módulo elástico de fibras de carbono (módulo elástico CF), una densidad de fibras de carbono (densidad CF), una distancia de pliegue en la superficie de las fibras de carbono como se determinó por microscopio de sonda de barrido (SPM), una profundidad de pliegue de superficie, un área de superficie específica y variación en un grado de oxidación en la superficie. Ninguna fibra seca se observó.

Ejemplo 4

[0142] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que la temperatura de horno máxima en la segunda carbonización fue 1400 °C y una cantidad eléctrica por 1 g de fibras de carbono en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas fue 30 C.

5 [0143] Como resultado, todos de una resistencia de fibras de carbono (resistencia CF), un módulo elástico de fibras de carbono (módulo elástico CF), una densidad de fibras de carbono (densidad CF), una distancia de pliegue en la superficie de las fibras de carbono como determinado por microscopio de sonda de barrido (SPM), una profundidad de pliegue de superficie, un área de superficie específica y variación en un grado de oxidación en la superficie fueron satisfactorios como se muestra en la tabla 3. El cable de fibras de carbono tuvo una resistencia a la tracción de cable alta y ninguna fibra seca se observó.

Ejemplo comparativo 7

10 [0144] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas obtenidas en el ejemplo 1 fue conducida en una fase de proceso.

15 [0145] Como resultado, variación en un grado de oxidación en la superficie de las fibras de carbono fue grande y un área de superficie específica de fibras de carbono y una resistencia de fibras de carbono (resistencia CF) fueron insuficientes como se muestra en la tabla 3, y por tanto, no se obtuvo un cable de fibras de carbono con propiedades físicas buenas.

Ejemplo comparativo 8

20 [0146] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas, una solución electrolítica fue una solución acuosa de sulfato amónico que ha sido ajustada a un pH de 5,5, un potencial de oxidorreducción (ORP) de +300 mV y un producto del pH y el ORP de 1650.

25 [0147] Este cable de fibras de carbono fue insuficiente en toda la resistencia de fibras de carbono (resistencia CF), un área de superficie específica y una distancia de pliegue de superficie como se determinó para las fibras de carbono por microscopio de sonda de barrido (SPM) y tuvo demasiada profundidad de pliegue de superficie como se muestra en la tabla 3, y por tanto, no se obtuvo un cable de fibras de carbono con propiedades físicas buenas.

Ejemplo comparativo 9

30 [0148] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que la temperatura de horno máxima en la segunda carbonización fue 1350 °C y una cantidad eléctrica por 1 g de fibras de carbono en la oxidación de superficie de las segundas fibras carbonizadas fue 25 C.

35 [0149] Este cable de fibras de carbono fue insuficiente en todos de un módulo elástico de fibras de carbono (módulo elástico CF), un área de superficie específica y una distancia de pliegue de superficie como determinado para las fibras de carbono por microscopio de sonda de barrido (SPM) como se muestra en la tabla 3, y por tanto, no se obtuvo un cable de fibras de carbono con propiedades físicas buenas.

Ejemplo comparativo 10

40 [0150] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que en la extensión en la primera carbonización, la primera extensión fue conducida, pero la segunda extensión no fue conducida.

45 [0151] El cable de fibras de carbono así obtenido tuvo insuficiente resistencia de fibras de carbono (resistencia CF) como se muestra en la tabla 3 y por tanto, no se obtuvo un cable de fibras de carbono con propiedades físicas buenas.

Ejemplo comparativo 11

50 [0152] Un cable de fibras de carbono fue preparado como se describe en el ejemplo 1, a excepción de que la extensión en la primera carbonización se compuso de la segunda extensión y la primera extensión no fue conducida.

55 [0153] Una resistencia de fibras de carbono (resistencia CF) fue inadecuada como se muestra en la tabla 3, y por tanto, no se obtuvo un cable de fibras de carbono con propiedades físicas buenas.

[0154] [tabla 1]

Tabla 1

	Número de filamento (número de hilera)	Posición de unión de cable	Anchura de cable de fibras de carbono	Separación de cable
Ejemplo 1	24000H (única)	-	6 mm	No observada
Ejemplo comparativo 1	12000H (dos)	Durante carbonización	7 mm	Observada
Ejemplo comparativo 2	12000H (dos)	Antes de carbonización	7 mm	Observada
Ejemplo comparativo 3	3000H (ocho)	Durante carbonización	8 mm	Observada

[0155] Tabla 2

5

Tabla 2

	Entrelazado	Presión (kPa)	Grado de entrelazamiento precursor	Estabilidad de un paso de oxidación	Grado de entrelazamiento de fibras oxidadas	Anchura de cable de fibras de carbono	Fibra seca en una pieza de prueba depués de medición de resistencia de cable
Ejemplo comparativo 4	No hecho	-	2	Baja	4	7,5 mm	No observado
Ejemplo 2	Hecho	30	3	Alta	5	7 mm	No observado
Ejemplo 1	Hecho	50	3,5	Alta	6	6 mm	No observado
Ejemplo comparativo 5	Hecho	10	2	Baja	4	7,5 mm	No observado
Ejemplo comparativo 6	Hecho	70	5	Alta	1,0	5 mm	Observado

[0156] [tabla 3]

Tabla 3

	Extensión en la primera carbonización	Control de tensión en la segunda carbonización	Temperatura máxima (°C)	Agente de tratamiento de superficie	pH	ORP	pH × ORP	Oxidación de superficie	
								Número de fase del proceso	Cantidad eléctrica (C/g)
Ejemplo 1	Primero + segundo	Segundo	1500	Ácido nítrico	0,1	+600	60	3	50
Ejemplo 3	Primero + segundo	Segundo	1700	Ácido nítrico	0,1	+600	60	3	100
Ejemplo 4	Primero + segundo	Segundo	1400	Ácido nítrico	0,1	+600	60	3	30
Ejemplo comparativo 7	Primero + segundo	Segundo	1500	Ácido nítrico	0,1	+600	60	1	50
Ejemplo comparativo 8	Primero + segundo	Segundo	1500	Sulfato amónico	5,5	+300	1650	3	50
Ejemplo	Primero +	Segundo	1350	Ácido nítrico	0,1	+600	60	3	25

comparativo 9	segundo								
Ejemplo comparativo 10	Primero solo	Segundo	1500	Ácido nítrico	0,1	+600	60	3	50
Ejemplo comparativo 11	Segundo solo	Segundo	1500	Ácido nítrico	0,1	+600	60	3	50

[0157] [tabla 4]

Tabla 4

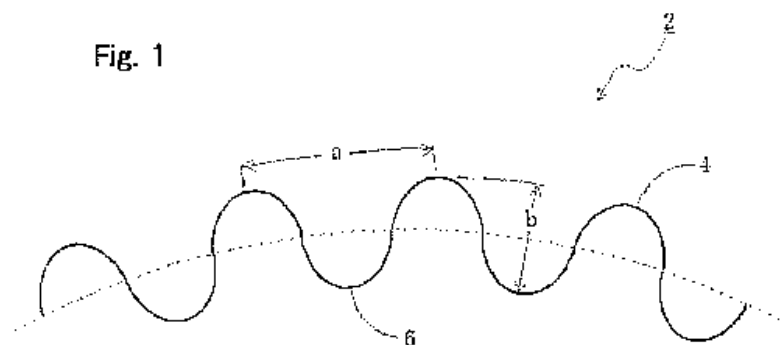
	Resistencia de cable de CF (MPa)	Módulo elástico de cable de CF (GPa)	Densidad de CF (g/cm ³)	Variación de tratamiento de superficie (Ipa CV, en %)	Distancia de pliegue (nm SPM)	Profundidad de pliegue (nm SPM)	Área de superficie específica (m ² /g)
Ejemplo 1	6030	319	1,77	5	128	21	1
Ejemplo 3	5980	338	1,76	7	131	20	1,3
Ejemplo 4	6080	310	1,78	5	120	19	0,9
Ejemplo comparativo 7	5880	318	1,77	9	120	22	0,85
Ejemplo comparativo 8	5730	319	1,77	5	115	25	0,66
Ejemplo comparativo 9	6320	294	1,8	6	105	19	0,8
Ejemplo comparativo 10	5880	319	1,77	5	127	21	1,1
Ejemplo comparativo 11	5730	319	1,76	5	126	21	1
CF: fibra de carbono							

REIVINDICACIONES

1. Cable de fibras de carbono comprendiendo un haz de 20.000 a 30.000 fibras de carbono, cada una de las cuales tiene en su superficie una pluralidad de pliegues paralelos a la dirección del eje de fibra de la fibra de carbono y en las cuales, como medido por microscopía de sonda de barrido, una distancia entre pliegues en la superficie de dicha fibra de carbono es de 120 a 160 nm, una profundidad de pliegue en la superficie es de 12 a menos de 23 nm, un diámetro medio de fibra es 4,5 a 6,5 μm , un área de superficie específica es de 0,9 a 2,3 m^2/g y una densidad es de 1,76 g/cm^3 o más, donde dicho cable de carbono tiene una resistencia a la tracción de cable de 5900 MPa o más y un módulo de tensión de cable de 300 GPa o más; un cable enrollado en una bobina con una tensión de 9,8 N tiene una anchura de cable de 5,5 mm o más; y ninguna separación de cable se observa en un método de evaluación de separación de cable donde un cable de fibras de carbono en desplazamiento con una tensión de 9,8 N pasa a través de tres barras de acero inoxidable.
2. Proceso para la producción del cable de fibras de carbono según la reivindicación 1, comprendiendo el paso de un cable de hilos solidificados preparado por hilatura de una solución madre de hilatura usando una hilera con 20.000 a 30.000 agujeros de hilatura a través de una boquilla de entrelazado a una presión de soplado de aire comprimido de 20 a 60 kPa como indicador de presión para proporcionar un cable de fibras precursoras; luego oxidación de dicho cable de fibras precursoras en aire caliente a 200 a 280 °C para proporcionar un cable de fibra oxidada; ejecución de la primera carbonización por extensión de dicho cable de fibra oxidada con una primera proporción de extensión de 1,03 a 1,06 a una temperatura de 300 a 900 °C en una atmósfera de gas inerte y luego con una segunda proporción de extensión de 0,9 a 1,01; luego, ejecución de la segunda carbonización a una temperatura de 1.360 a 2.100 °C en una atmósfera de gas inerte; y, luego, oxidación de dos veces o más la superficie del cable de fibras de carbono obtenida después de dicha carbonización, por oxidación electrolítica en una solución electrolítica con un pH de 0 a 5,5, un potencial de oxidorreducción de + 400 mV o más y un producto de un pH y un potencial de oxidorreducción de 0 a 2.300.
3. Proceso para producción de un cable de fibras de carbono según la reivindicación 2, donde dicha solución madre de hilatura es una solución acuosa de cloruro de zinc o una solución de un polímero acrílico en un solvente orgánico.

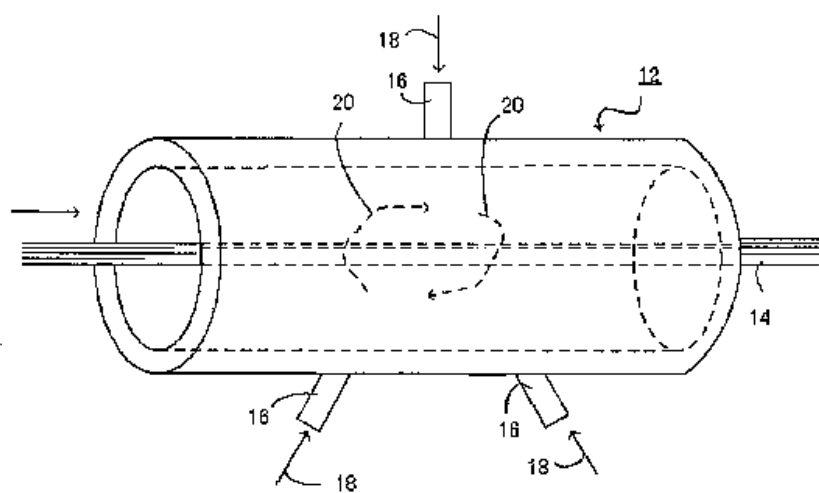
[Fig. 1]

Fig. 1



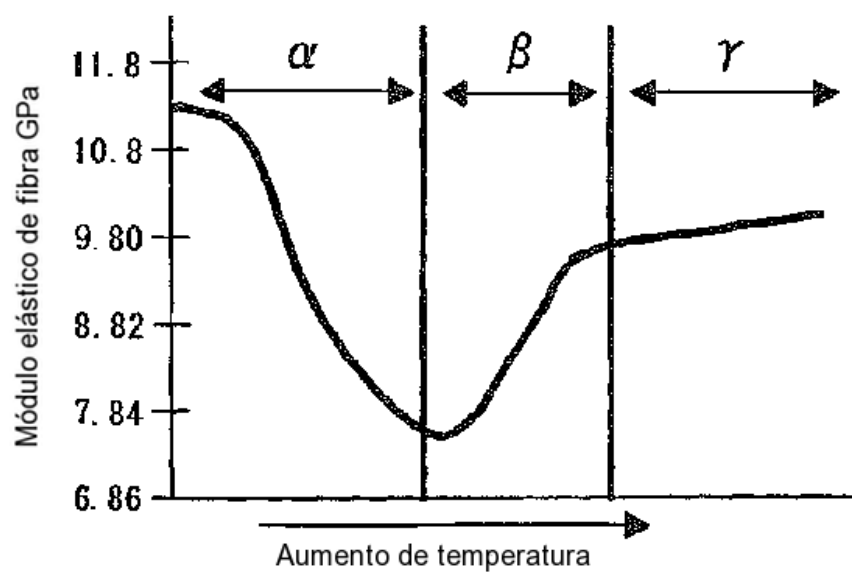
[Fig. 2]

Fig. 2

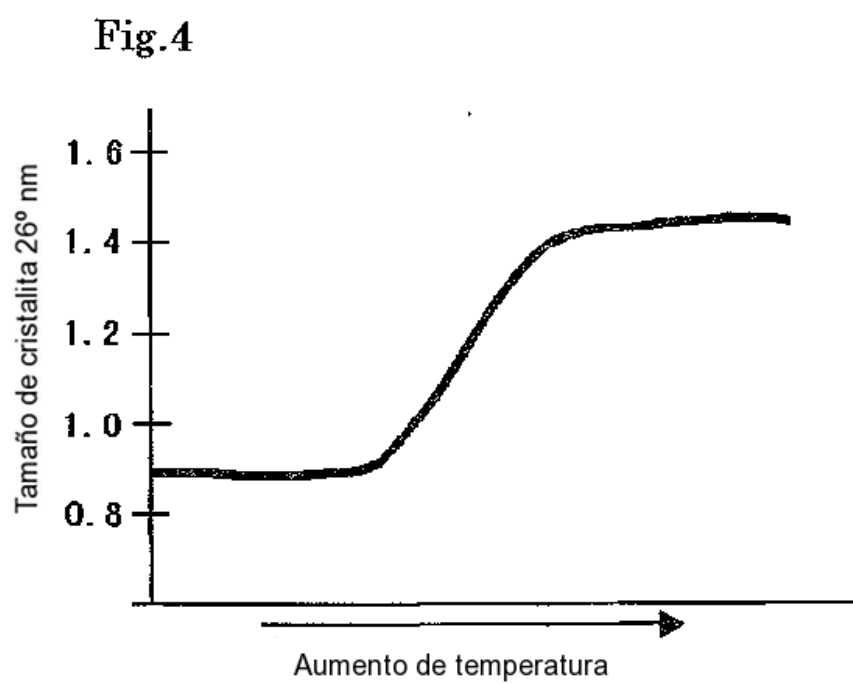


[Fig. 3]

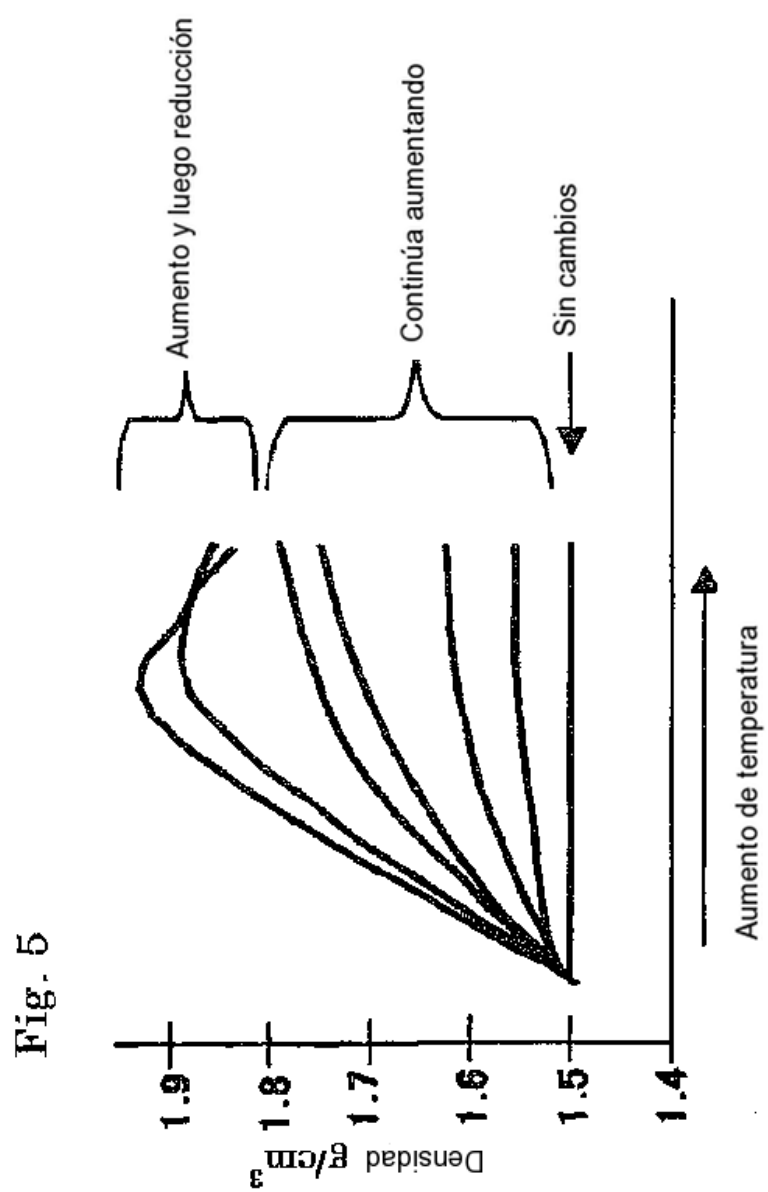
Fig. 3



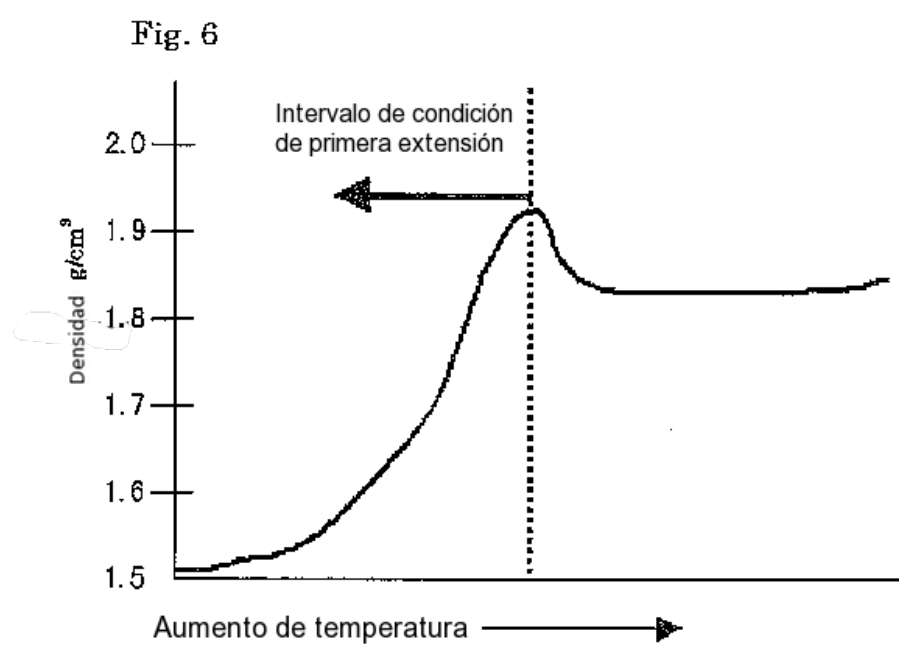
[Fig. 4]



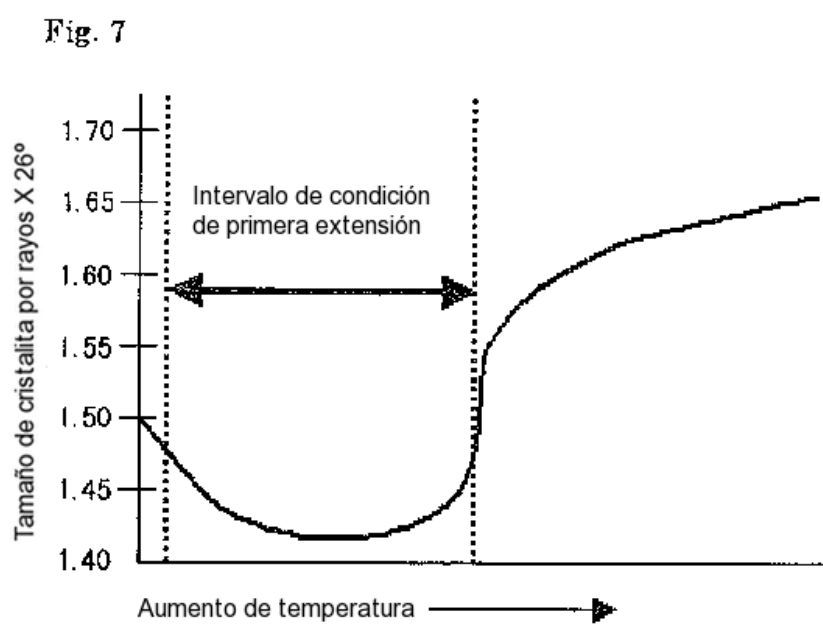
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]

