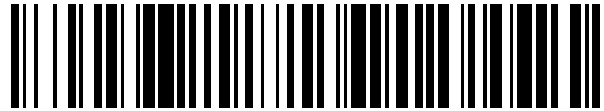


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 581**

51 Int. Cl.:

D01F 6/18 (2006.01)

D01F 9/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2009 E 09729823 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2264232**

54 Título: **Fibra precursora de fibras de carbono, fibra de carbono y procedimientos para la producción de las mismas**

30 Prioridad:

11.04.2008 JP 2008103207

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.05.2013

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

**TANAKA, FUMIHIKO;
ENDO, MAKOTO y
KAWAKAMI, DAISUKE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 405 581 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

Fibra precursora de fibras de carbono, fibra de carbono y procedimientos para la producción de las mismas

5 CAMPO TÉCNICO

10 **[0001]** La presente invención se refiere a una fibra precursora de fibras de carbono de alto grado que tiene una estabilidad de paso superior en un procedimiento para la producción de una fibra de carbono y a un procedimiento para la producción de la fibra precursora de fibras de carbono, así como a una fibra de carbono de alto rendimiento y alto grado que usa la fibra precursora de fibras de carbono y a un procedimiento para la producción de la fibra de carbono.

TÉCNICA ANTERIOR

15 **[0002]** Dado que las fibras de carbono tienen una mayor resistencia específica y un mayor módulo específico en comparación con otras fibras, dichas fibras de carbono se han empleado ampliamente como fibras de refuerzo para materiales compuestos, para usos industriales generales, como para automóviles, ingeniería civil y arquitectura, contenedores a presión y paletas de aerogeneradores, además de aplicaciones en artículos deportivos convencionales y aplicaciones aeroespaciales y existe una gran demanda de mejoras adicionales de la productividad y de aumento del rendimiento

20 **[0003]** Entre las fibras de carbono, una fibra de carbono a base de poliacrilonitrilo (que puede abreviarse en adelante como PAN), que es la de uso más extendido, se produce industrialmente de modo que una disolución de hilado compuesta de un polímero a base de PAN, que es un precursor de la fibra, se somete a hilado en húmedo, hilado en seco o hilado en seco-húmedo para obtener una fibra precursora de fibras de carbono (que puede abreviarse en adelante como fibra precursora), en que la fibra precursora de fibras de carbono se convierte después en una fibra oxidada por calentamiento en una atmósfera oxidante a una temperatura de 200 a 400°C y la fibra oxidada se carboniza por calentamiento en una atmósfera inerte a una temperatura de al menos 1.000°C.

30 **[0004]** Con el fin de obtener una fibra de carbono de alto rendimiento, la tensión o la relación de estirado de un haz de fibras se establece frecuentemente más alta en el procedimiento de producción descrito anteriormente. Sin embargo, cuando la relación de estirado o la tensión aumentan, se genera pelusa o se produce rotura de las fibras con mayor frecuencia. Si se genera pelusa o se produce rotura de las fibras, disminuye su grado y calidad, la pelusa desprendida o las fibras rotas se enrollan alrededor de un rodillo o se depositan en un horno y son más propensas a producir daños en un haz de fibras posterior. Por lo tanto, para una producción estable, existe el problema de que no es posible establecer una relación de estirado lo suficientemente alta para obtener una fibra de alto rendimiento y la producción ha de llevarse a cabo con una relación de estirado temporizadora como una solución de compromiso. En particular, se han propuesto técnicas que tienen como objetivo la estabilización del estirado mediante la asignación de un perfil de estirado de acuerdo con el progreso de una reacción de impartición de termorresistencia en una etapa de oxidación (véanse los documentos de patente 1 y 2). Sin embargo, estos documentos de patente solo presentan la selección de la relación de estirado temporizadora según se describe anteriormente y no desvelan ninguna técnica que permita el establecimiento de altas relaciones de estirado fundamentalmente en una etapa de oxidación y si la relación de estirado temporizadora según se describe anteriormente se selecciona para llevar a cabo la producción sobre la base de los documentos, no es posible reducir suficientemente la rotura de las fibras.

45 **[0005]** Por otro lado, la mejora de la productividad de la fibra de carbono a base de PAN se ha examinado con respecto a cualquiera de las etapas de preparación, oxidación o carbonización de las fibras precursoras de fibras de carbono. Fundamentalmente, las técnicas convencionales para la mejora de la productividad de las fibras precursoras presentan el problema siguiente. Más específicamente, al producir las fibras precursoras, la productividad está sujeta a restricciones por el número de orificios de la hilera, la velocidad límite de recogida de las fibras coaguladas de acuerdo con las propiedades de la disolución del polímero a base de PAN y la relación de estirado limitada (que puede denominarse como relación de estirado limitada) con respecto a la estructura coagulada (en adelante, la propiedad que indica la velocidad límite de recogida de las fibras coaguladas se denomina hilabilidad). Específicamente, para obtener fibras precursoras de fibras de carbono compuestas de un gran número de fibras individuales, las condiciones que influyen en la productividad han de determinarse en función de cuánto se aumenta la velocidad final de producción de las fibras precursoras determinada por el producto de la velocidad de hilado y la relación de estirado. Más específicamente, cuando se aumenta la velocidad de hilado con el fin de mejorar la productividad, disminuye la capacidad de estirado y por lo tanto el proceso de producción tiende a desestabilizarse. Por otro lado, cuando se disminuye la velocidad de hilado, el proceso de producción se estabiliza mientras que disminuye la productividad. Por lo tanto, existe el problema de que es difícil conseguir a la vez la mejora de la productividad y la estabilización del proceso de producción.

[0006] Dado que, con respecto al problema descrito anteriormente, se sabe que el procedimiento de hilado tiene una influencia significativa en la hilabilidad, se dará una explicación para cada procedimiento de hilado.

[0007] En un procedimiento de hilado en húmedo, una disolución de hilado se extruye a través de un orificio de una hilera en un baño de coagulación al baño de coagulación. Por lo tanto, la coagulación tiene lugar inmediatamente después de extruir la disolución de hilado a través del orificio de la hilera. Por consiguiente, la relación de estiramiento sustancial en el hilado aumenta con el aumento de la velocidad de recogida. El aumento del estiramiento en el hilado causa rotura de las fibras en la superficie de la hilera y, por tanto, existe un límite en el aumento de la velocidad de recogida.

[0008] En contraste, en un procedimiento de hilado en seco, una disolución de hilado se extruye una vez en el aire (espacio de aire) y después se introduce en un baño de coagulación y, de este modo, el hilo se estira en su mayor parte con una baja tensión en el espacio de aire. Por consiguiente, se sabe que el estiramiento sustancial en el hilado en el baño de coagulación se reduce para aumentar la hilabilidad. Por ejemplo, se ha propuesto una técnica en la que se controla la concentración de polímero de la disolución de hilado para reducir la viscosidad de dicha disolución de hilado, promover la manejabilidad en la operación de filtración y mejorar la relación de estiramiento en el hilado, que es la relación entre la velocidad de recogida de las fibras en el baño de coagulación y la velocidad de extrusión de una disolución de hilado a través de una hilera (véase el documento de patente 3). De acuerdo con esta propuesta, mientras que se reconoce un efecto de mejora cuando la relación de estiramiento en el hilado es 10, la relación de estiramiento en el hilado solo se aumenta por el aumento del diámetro de los orificios de la hilera. Más específicamente, el aumento del diámetro de los orificios de la hilera disminuye la velocidad de extrusión lineal para aumentar la relación de estiramiento en el hilado. Sin embargo, no es posible mejorar la productividad de la fibra precursora, ya que la hilabilidad no se mejora solo por el aumento de la relación de estiramiento en el hilado.

[0009] Mientras que se ha propuesto una técnica en la que la relación de estiramiento en el hilado se establece entre 5 y 50 mediante el uso de una disolución de hilado de alta velocidad y con un espacio de aire específico (véase el documento de patente 4), esta propuesta se refiere a una fibra acrílica para cierres, en la que el número de fibras individuales sustanciales que forman un haz de fibras es solo de 36 y, por lo tanto, no es adecuada para las fibras de carbono obtenidas por oxidación y carbonización de haces de fibras compuestos de un gran número de fibras individuales, desde varios miles a cientos de miles.

[0010] Más específicamente, en cada uno de los procedimientos convencionales conocidos, el efecto de la mejora de la productividad es limitado. Por consiguiente, existe una demanda de técnicas para mejorar la productividad de las fibras de carbono que puedan aumentar a la vez la hilabilidad y la relación de estirado limitada, incluso en el caso de haces de fibras compuestos de un gran número de fibras individuales, y que además puedan suprimir la generación de pelusa o la rotura de las fibras que disminuye la calidad y el grado y también la estabilidad de la producción, incluso en el caso del uso de condiciones de oxidación que incluyen una relación de estirado elevada.

[0011] Unas fibras de carbono con poca pelusa no solo presentan la ventaja de la estabilidad del proceso en un procedimiento de producción de preimpregnados y en un procedimiento de producción de materiales compuestos, sino también de la alta incidencia de la resistencia a la compresión del material compuesto para una pieza moldeada obtenida con el uso de las fibras de carbono, ya que el mal alineamiento de las fibras debido a la pelusa y similares puede reducirse. La importancia de conseguir fibras de carbono con poca pelusa es significativa porque la resistencia a la compresión es un índice importante para el diseño de los materiales compuestos.

[0012] Se considera que la causa de esta generación de pelusa es en parte un defecto reticular de una capa de carbono hexagonal. En principio, es posible evaluar el defecto reticular en la capa de carbono hexagonal mediante un espectro de Raman. Mientras que convencionalmente ha habido gran número de ejemplos de estudio para la evaluación de fibras de carbono mediante un espectro de Raman (véanse los documentos de patente 5 y 6), se han llevado a cabo muchos estudios sobre las estructuras de las cristalitas sin ninguna discusión sobre los defectos reticulares. Además, en las técnicas desveladas en estos documentos, la estructura de las cristalitas de las fibras de carbono solo se controla sobre la base de la evaluación y no se controla ningún defecto reticular. Por lo tanto, mientras que se han desvelado las técnicas para mejorar los valores medios de las propiedades, no se ha desvelado ninguna técnica para mejorar las variaciones de las propiedades.

[0013] Adicionalmente, se considerará la causa de la generación de pelusa mientras se centra la atención en haces de fibras de carbono. Dado que la pelusa se genera por rotura de las fibras débiles, la magnitud de la variación de la resistencia está relacionada con el número de pelusas. La variación de la resistencia de las fibras de carbono se indica en muchos casos por los parámetros de Weibull (un parámetro de forma y un parámetro de escala de Weibull) y la variación de las propiedades mecánicas de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina mejora ligeramente en el caso de un material compuesto formado a partir de fibras de carbono con las mismas propiedades mecánicas que las fibras de carbono como hebra impregnada de resina y con un parámetro de forma de Weibull diferente. Sin embargo, no se conoce ningún ejemplo de mejora significativa del valor medio de las

propiedades físicas. Por ejemplo, se han propuesto fibras de carbono con una distribución de la resistencia a la tracción de las fibras individuales especificada por un parámetro de forma de Weibull (véanse los documentos de patente 7 y 8). En el documento de patente 7, con el fin de suprimir la pelusa que puede generarse en un proceso de grafitización, se controla que la distribución de la resistencia a la tracción de las fibras individuales para fibras de carbono con un módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina de 305 GPa antes del proceso de grafitización sea estrecha (tenga un parámetro de forma de Weibull de 5 a 6). De acuerdo con esta técnica, la mejora del módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina lleva a una morfología de fractura quebradiza y, por lo tanto, es más probable que se produzca una concentración del esfuerzo. Por consiguiente, es más probable que las propiedades queden afectadas por defectos, lo que resulta en una disminución del parámetro de forma de Weibull. Además, en el documento de patente 8 se proponen fibras de carbono adecuadas para el procesamiento de recogida de filamentos y con excelentes propiedades de apertura. El documento de patente 8 menciona que la forma de la sección transversal y la morfología superficial de las fibras se han hecho más apropiadas, el paso a través del proceso en el procesamiento se mejora sin grandes cantidades del agente convergente y es importante controlar que el parámetro de forma de Weibull esté entre 4 y 6 para la mejora de dicho paso. Sin embargo, el módulo es de 270 GPa o inferior y no se ha conseguido el equilibrio entre un módulo elevado y una estrecha variación de la resistencia de las fibras individuales.

Documento de patente 1: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 62-257422
 Documento de patente 2: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 58-186614
 Documento de patente 3: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 64-77618
 Documento de patente 4: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 11-107034
 Documento de patente 5: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 3-180514
 Documento de patente 6: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 9-170170
 Documento de patente 7: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 4-222229
 Documento de patente 8: solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública n° 2002-266173

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Problema que ha de resolver la invención

[0014] Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de una fibra precursora para una fibra de carbono de alto grado que sea menos propensa a generar pelusa sin detrimento de la productividad. Además, un objeto de la presente invención es proporcionar una fibra precursora de fibras de carbono mediante la que pueda producirse una fibra de carbono de alto grado y alta calidad sin detrimento de la productividad, a la vez que se suprime la pelusa y la rotura de las fibras incluso en condiciones de oxidación-carbonización que incluyen una alta tensión o relación de estirado.

Modos de solucionar el problema

[0015] Con el fin de conseguir los objetivos descritos anteriormente, una fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la presente invención tiene la configuración siguiente. Más específicamente, la fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la presente invención es una fibra precursora de fibras de carbono que tiene un peso molecular promedio en peso $M_w(F)$ de 200.000 a 700.000 para una fibra y un grado de polidispersidad $M_z(F)/M_w(F)$ ($M_z(F)$ indica el peso molecular promedio Z de la fibra) de 2 a 5.

[0016] Además, con el fin de conseguir los objetivos descritos anteriormente, un procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la presente invención tiene la configuración siguiente. Más específicamente, el procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la presente invención es un procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono en el que una disolución de hilado se somete a hilado para obtener una fibra con capacidad de hinchamiento y la disolución de hilado se prepara por disolución en un disolvente de un polímero a base de poliacrilonitrilo con un peso molecular promedio en peso $M_w(P)$ de 200.000 a 700.000 y un grado de polidispersidad $M_z(P)/M_w(P)$ ($M_z(P)$ indica el peso molecular promedio Z de un polímero en la disolución de hilado) de 2,7 a 6 a una concentración del 5% en peso o más y menor del 30% en peso y la fibra con capacidad de hinchamiento se somete a una primera etapa de estirado y a un tratamiento térmico en seco para obtener la fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con lo descrito anteriormente.

[0017] Además, con el fin de conseguir los objetivos descritos anteriormente, un procedimiento para la producción de una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención tiene la configuración siguiente. Más específicamente, el procedimiento para la producción de una fibra de carbono es un procedimiento para la producción de una fibra de carbono en el que la fibra de carbono se obtiene secuencialmente a través de una etapa de oxidación para impartir termorresistencia a la fibra precursora de fibras de carbono mientras se lleva a cabo un estirado con una relación de estirado de 0,8 a 3 en el aire a una temperatura de 200 a 300°C, una etapa de carbonización preliminar para carbonizar preliminarmente la fibra obtenida en la etapa de oxidación mientras se lleva

a cabo un estirado con una relación de estirado de 1 a 1,3 en una atmósfera inerte a una temperatura de 300 a 800°C y una etapa de carbonización para la carbonización de la fibra obtenida en la etapa de carbonización preliminar mientras se lleva a cabo un estirado con una relación de estirado de 0,96 a 1,05 en una atmósfera inerte a una temperatura de 1.000 a 3.000°C.

5 Además, con el fin de conseguir los objetivos descritos anteriormente, una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención tiene la configuración siguiente. Más específicamente, la fibra de carbono de acuerdo con la presente invención es una fibra de carbono en la que el tamaño de cristalita (L_c (nm)) y los parámetros (I_D/I_G , I_V/I_G , ν_G (cm^{-1})) que se refieren a la superficie de la fibra de carbono satisfacen las fórmulas (1) a (4) siguientes, en que los parámetros se determinan por espectroscopía de Raman.

$$1,5 \leq L_c \leq 2,6 \quad (1)$$

$$0,5 \leq I_D/I_G \leq 1 \quad (2)$$

$$0,4 \leq I_V/I_G \leq 0,8 \quad (3)$$

$$1,605 \leq \nu_G + 17 (I_V/I_G) \leq 1,610 \quad (4)$$

20 Efecto ventajoso de la invención

[0018] De acuerdo con la presente invención, es posible producir una fibra precursora para una fibra de carbono de alto grado menos propensa a generar pelusa sin detrimento de la productividad. Además, una fibra de carbono de alto grado y alta calidad puede producirse sin detrimento de la productividad mientras se suprime la pelusa y la rotura de las fibras incluso en condiciones de oxidación-carbonización que incluyen una alta tensión o relación de estirado.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

30 [0019] Los inventores han propuesto ya una técnica para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono que proporciona una excelente hilabilidad con el uso de un polímero a base de PAN con una distribución de pesos moleculares específica (solicitud de patente japonesa n° 2007-269822). Los inventores han considerado más detalladamente la técnica de producción para encontrar que se obtiene una excelente estabilidad de producción en una etapa de oxidación al reducir la variación de la distribución de pesos moleculares de la fibra precursora con respecto a la distribución de pesos moleculares del polímero a base de PAN en una disolución de hilado, con lo que han logrado la presente invención.

40 [0020] Ha de señalarse que en la presente invención el peso molecular promedio en peso, el peso molecular promedio Z , el peso molecular promedio $Z+1$ y el peso molecular promedio en número se abrevian por los símbolos M_w , M_z , M_{z+1} y M_n , respectivamente, a los que se añaden un sufijo (F) y un sufijo (P) cuando los símbolos se refieren a todos los polímeros a base de PAN que constituyen las fibras y a todos los polímeros a base de PAN en una disolución de hilado, respectivamente, para distinguirlos de los símbolos M_w , M_z , M_{z+1} y M_n .

45 [0021] Una fibra precursora de acuerdo con la presente invención está compuesta de un polímero a base de PAN con un peso molecular promedio en peso $M_w(F)$ de 200.000 a 700.000, preferentemente de 300.000 a 500.000. Cuando la fibra precursora está compuesta de un polímero a base de PAN de menor peso molecular, con un $M_w(F)$ inferior a 200.000, la resistencia del precursor disminuye, lo que resulta fácilmente en la generación de pelusa en una etapa de oxidación. Alternativamente, cuando la fibra precursora está compuesta de un polímero a base de PAN de mayor peso molecular, con un $M_w(F)$ superior a 700.000, es necesario ajustar el peso molecular promedio en peso $M_w(P)$ de los polímeros en la disolución de hilado para que sea superior a 700.000. En tal caso, un aumento del enredamiento entre las cadenas moleculares resulta en dificultades de extensión y, por lo tanto, se reduce la longitud de las cadenas extendidas. Por consiguiente, no es posible lograr los efectos ventajosos de la presente invención. Mientras que el $M_w(F)$ es igual o inferior al $M_w(P)$, el $M_w(F)$ puede controlarse por las condiciones de la etapa de hilado. Esto se describirá en detalle más adelante.

55 [0022] Adicionalmente, el polímero a base de PAN que constituye la fibra precursora de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente un grado de polidispersidad $M_z(F)/M_w(F)$ ($M_z(F)$ indica el peso molecular promedio Z de la fibra) de 2 a 5, preferentemente de 2,5 a 5, con mayor preferencia de 3 a 5 y aún con mayor preferencia de 3,5 a 5.

60 [0023] En la presente invención, el peso molecular promedio en peso $M_w(F)$, el peso molecular promedio Z $M_z(F)$ y el peso molecular promedio en número $M_n(F)$ de la fibra y el peso molecular promedio en peso $M_w(P)$, el peso molecular promedio Z $M_z(P)$, el peso molecular promedio $Z+1$ $M_{z+1}(P)$ y el peso molecular promedio en número $M_n(P)$ del polímero a base de PAN en la disolución de hilado se miden por el procedimiento de cromatografía de

exclusión molecular (en adelante abreviado como procedimiento GPC) y se muestran como valores con respecto a poliestireno. Ha de señalarse que el grado de polidispersidad M_z/M_w tiene el significado siguiente, ya sea de la fibra o del polímero a base de PAN. Más específicamente, el peso molecular promedio en número M_n es sensible a reflejar la contribución de una sustancia de bajo peso molecular contenida en un compuesto de polímero. Por el contrario, M_w refleja la contribución de una sustancia de alto peso molecular, M_z es más sensible a reflejar la contribución de la sustancia de alto peso molecular y M_{z+1} es mucho más sensible que M_z a reflejar la contribución de la sustancia de alto peso molecular. Por consiguiente, la distribución de pesos moleculares M_w/M_n y los grados de polidispersidad M_z/M_w y M_{z+1}/M_w pueden usarse para evaluar el aspecto de la extensión de la distribución de pesos moleculares. Un M_w/M_n de 1 indica monodispersidad y el aumento de M_w/M_n significa que la distribución de pesos moleculares es más amplia en el lado de bajo peso molecular. Por otra parte, el aumento de M_z/M_w significa que la distribución de pesos moleculares es más amplia en el lado de alto peso molecular. En particular, M_{z+1}/M_w aumenta significativamente en el caso de que se mezclen dos tipos de polímeros cuyos M_w difieren significativamente entre sí.

[0024] Según se describe anteriormente, el aspecto de la distribución de pesos moleculares indicado por M_w/M_n es diferente del indicado por M_z/M_w . Por lo tanto, incluso cuando aumenta M_w/M_n , no siempre es cierto que aumente M_z/M_w de manera similar.

[0025] En la presente invención, un M_w de 200.000 a 700.000 se define como un peso molecular normal, mientras que un M_w de 800.000 a 15.000.000 se define como un peso molecular extremadamente alto.

[0026] Aunque el mecanismo que consigue el efecto de inhibición de la generación de pelusa en la etapa de oxidación a través del uso de la fibra precursora de acuerdo con la presente invención no se ha especificado hasta el momento, dicho mecanismo se estima de la manera siguiente. Convencionalmente, se sabe que en principio sería posible producir fibras a base de PAN de alta resistencia y alto módulo mediante gran estirado de un polímero a base de PAN con un peso molecular extremadamente alto para formar una cadena extendida de moléculas de polímero a base de PAN en la fibra a base de PAN y reducir las fracciones amorfas y los extremos de las cadenas moleculares en la fibra a base de PAN, de la misma manera que otras fibras orgánicas tipificadas por una fibra de polietileno. Sin embargo, con el fin de introducir el principio de manera efectiva, se requiere un control para reducir el enredamiento del polímero a base de PAN en una disolución de dicho polímero a base de PAN y para ello es necesario reducir la concentración del polímero a base de PAN. Cuando se reduce la concentración del polímero a base de PAN, la productividad disminuye porque la etapa de control del disolvente es complicada. Además, cuando ha de impartirse resistencia a la llama a la fibra a base de PAN en forma de un haz de fibras compuesto de fibras individuales, un porcentaje muy reducido de las fibras individuales se fractura debido a la fluctuación de la resistencia entre las fibras individuales, con lo que se genera pelusa. Por otro lado, en el polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto se requiere más tiempo para que las moléculas transformadas por extensión o similar vuelvan a su forma original, el denominado tiempo de relajación, que en un polímero a base de PAN de peso molecular normal. Por lo tanto, una pequeña cantidad del polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto contenido en la disolución del polímero a base de PAN estira preferentemente el polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto para formar una, así denominada, cadena extendida. En el caso de la fibra precursora obtenida con la fibra a base de PAN extendida que contiene la pequeña cantidad del polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto, cuando se aplica un esfuerzo de tracción a la fibra precursora, la cadena de moléculas extendida del polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto y de alta resistencia y alto módulo en la fibra precursora actúa como si fuera una carga y cuando el polímero a base de PAN normal orientado (la matriz en relación con la carga) se aproxima a la fracturación, el valor de la tenacidad a la fractura aumenta por las razones siguientes (A) a (C): (A) la fractura progresa mientras evita la cadena extendida del polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto; (B) la cadena extendida del polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto soporta esfuerzos para soportar la energía de la fractura; y (C) algunas moléculas del polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto son expulsadas. Por lo tanto, se cree que algunas fibras individuales con baja elongación de fractura se eliminan del haz de fibras, con lo que se reduce la generación de pelusa en la etapa de oxidación.

[0027] Se describirá un procedimiento para el control de $M_z(F)/M_w(F)$ según se describe anteriormente. En la presente invención, se usa una disolución de un polímero a base de PAN con un polímero a base de PAN disuelto en un disolvente como disolución de hilado, en que el polímero a base de PAN tiene un peso molecular promedio en peso $M_w(P)$ de 200.000 a 700.000, preferentemente de 300.000 a 500.000. En caso de usar una disolución de un polímero a base de PAN de bajo peso molecular con $M_w(P)$ inferior a 200.000, el peso molecular no aumenta en el proceso de producción de la fibra precursora y, por lo tanto, el $M_w(F)$ es inferior a 200.000, lo que resulta en la incapacidad de obtener una fibra precursora de fibras de carbono con una productividad excelente. Más específicamente, en caso de usar una disolución de un polímero a base de PAN de bajo peso molecular con un $M_w(P)$ inferior a 200.000, la resistencia de la fibra precursora obtenida disminuye, con el resultado de que es probable que se genere pelusa en la etapa de oxidación. Además, mientras que el $M_w(P)$ es preferentemente mayor, un polímero a base de PAN de alto peso molecular con un $M_w(P)$ superior a 700.000 presenta más enredamiento. Por lo tanto, puede que el estirado no dé lugar a una cadena molecular suficientemente extendida. Ha de señalarse

que, aunque para el fin de aumentar simplemente la longitud de la cadena extendida es posible obtener la fibra precursora de fibras de carbono según se define en la reivindicación 1 reduciendo la concentración de polímero para obtener una disolución semidiluida con menor enredamiento y llevando a cabo la extensión, no es posible conseguir una alta productividad para la fibra precursora, lo que constituye otro objetivo de la presente invención. En este caso, el $M_w(P)$ puede controlarse variando las cantidades de monómero, iniciador de polimerización, agente de transferencia de cadenas, etc., durante la polimerización del polímero a base de PAN.

[0028] El grado de polidispersidad $M_z(P)/M_w(P)$ del polímero a base de PAN en la disolución de hilado es de 2,7 a 6, preferentemente de 3 a 5,8 y con mayor preferencia de 3,2 a 5,5. Un $M_z(P)/M_w(P)$ inferior a 2,7 resulta en pérdida de endurecimiento por deformación, según se describirá más adelante, y falta de mejora en la estabilidad de la extrusión del polímero a base de PAN través de una hilera. Por otro lado, un $M_z(P)/M_w(P)$ superior a 6 aumenta demasiado el enredamiento, lo que resulta en dificultades de extrusión a través de la hilera. Un componente con un peso molecular mayor en la disolución del polímero a base de PAN se orienta preferentemente en la etapa de hilado y soporta esfuerzos como una tensión de estirado. Cuando el esfuerzo supera a la energía de enlace de una cadena molecular, dicha cadena molecular se fractura y es probable que el pico de la distribución de pesos moleculares en el lado de alto peso molecular se reduzca, ya que la fractura de la cadena molecular se produce preferentemente en un componente de un peso molecular mayor en la disolución del polímero a base de PAN. Por consiguiente, M_z/M_w puede disminuir, pero no aumenta en la etapa de hilado y se necesita que alcance el $M_z(F)/M_w(F)$ de la fibra precursora o sea superior. A partir de estas observaciones, el uso de una disolución del polímero a base de PAN según se define en la presente invención ha hecho posible por primera vez producir una fibra precursora de acuerdo con la presente invención a una escala de aplicación industrial.

[0029] Además, preferentemente el polímero a base de PAN en la disolución de hilado tiene a la vez un $M_{z+1}(P)$ de 3.000.000 a 10.000.000 y un grado de polidispersidad $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ de 6 a 25. Con mayor preferencia, $M_{z+1}(P)$ es de 4.000.000 a 9.000.000 y aún con mayor preferencia de 5.000.000 a 8.500.000. Además, con mayor preferencia, $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ es de 7 a 17 y aún con mayor preferencia de 10 a 15.

[0030] $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ es un índice que se refleja más intensamente en una sustancia de alto peso molecular que $M_z(P)/M_w(P)$ e, incluso cuando un componente con un alto peso molecular se fractura en la etapa de hilado, con frecuencia la sustancia de alto peso molecular puede permanecer como componente de alto peso molecular en la fibra precursora. Siempre que $M_{z+1}(P)$ se encuentre en el intervalo de 3.000.000 a 10.000.000, un $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ de 6 o superior produce suficiente endurecimiento por deformación, lo que resulta en un efecto suficiente de mejora en la estabilidad de la extrusión de una disolución de hilado que contiene el polímero a base de PAN (el endurecimiento por deformación se describirá más adelante). Además, cuando el valor de $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ es excesivamente alto, el endurecimiento por deformación según se describe más adelante es demasiado intenso, lo que puede resultar en una falta del efecto de mejora en la estabilidad de la extrusión de una disolución de hilado que contiene el polímero a base de PAN. Siempre que $M_{z+1}(P)$ se encuentre en el intervalo de 3.000.000 a 10.000.000, un $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ de 25 o inferior puede conseguir una estabilidad suficiente de la extrusión de una disolución que contiene el polímero a base de PAN. Además, cuando $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ se encuentra en el intervalo de 6 a 25, un M_{z+1} inferior a 3.000.000 puede resultar en falta de resistencia en la fibra precursora obtenida y un $M_{z+1}(P)$ superior a 10.000.000 puede resultar en dificultades en la extrusión de una disolución de hilado que contiene el polímero a base de PAN a través de una hilera.

[0031] Además, en la distribución de pesos moleculares es preferible usar un polímero a base de PAN con una proporción de contenido del 1 al 4% para los componentes que tienen un peso molecular cinco o más veces mayor que $M_w(P)$. Cuando la proporción del contenido de pesos moleculares cinco o más veces mayores que $M_w(P)$ es inferior al 1%, el endurecimiento por deformación según se describe más adelante puede ser débil, lo que resulta en una mejora insuficiente en la estabilidad de la extrusión de una disolución de hilado que contiene el polímero a base de PAN a través de una hilera. Cuando la proporción de la concentración es superior al 4%, el endurecimiento por deformación según se describe más adelante puede ser demasiado intenso, lo que resulta en una mejora insuficiente en la estabilidad de la extrusión del polímero a base de PAN. Desde este punto de vista, la proporción del contenido de pesos moleculares cinco o más veces mayores que $M_w(P)$ es preferentemente del 1,2 al 3,8% y con mayor preferencia, del 1,5 al 3,6%. La proporción del contenido de los componentes que tienen un peso molecular cinco o más veces mayor que $M_w(P)$ puede obtenerse a partir del logaritmo de los pesos moleculares con respecto a poliestireno, que se mide por el procedimiento de GPC y dibujando una curva de distribución de pesos moleculares por diferencia del índice de refracción, y se define por la relación entre el valor de la integral de un área pico que corresponde a pesos moleculares cinco o más veces mayores que el peso molecular con respecto a poliestireno y el valor de la integral de toda la distribución de pesos moleculares. La diferencia del índice de refracción corresponde prácticamente al peso de las moléculas eluidas por unidad de tiempo y el valor de la integral para el área pico prácticamente corresponde a la relación de mezcla en peso.

[0032] Aunque que el mecanismo que puede producir una fibra precursora de fibras de carbono que puede conseguir un equilibrio entre la mejora de la productividad y la estabilización a través del uso del polímero a base de PAN según se describe anteriormente no se ha especificado hasta el momento, dicho mecanismo se estima de la

manera siguiente. Más específicamente, en el procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la presente invención, cuando la disolución del polímero a base de PAN que contiene el polímero a base de PAN de peso molecular extremadamente alto se somete a deformación por elongación para adelgazarlo inmediatamente después de la extrusión a través de un orificio de una hilera, los polímeros a base de PAN de peso molecular extremadamente alto y los polímeros a base de PAN de bajo peso molecular se enredan entre sí y la viscosidad por tracción aumenta rápidamente, es decir, se produce el así denominado endurecimiento por deformación debido fundamentalmente al aumento de las tensiones de las cadenas moleculares entre los polímeros a base de PAN de peso molecular extremadamente alto enredados entre sí. La viscosidad por tracción de la fracción más delgada aumenta con la disminución del grosor de la disolución del polímero a base de PAN inmediatamente después de la extrusión a través de un orificio de una hilera y estabiliza la fluidez, con lo que se permite el aumento de la velocidad de hilado. En la disolución del polímero a base de PAN para uso en la presente invención, los polímeros a base de PAN de peso molecular relativamente bajo tienen cadenas moleculares muy fluidas y, por lo tanto, son menos propensos a orientarse, mientras que el efecto de orientación se expresa en los polímeros a base de PAN de peso molecular extremadamente alto. Por lo tanto, el uso del procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la presente invención produce un efecto pronunciado de mejora de la hilabilidad de varias decenas de veces o más con respecto al caso sin el uso del procedimiento.

[0033] Además, un $M_w(P)/M_n(P)$ menor resulta en un menor contenido de componentes de bajo peso molecular que contienen un número de extremos de cadenas moleculares por unidad de peso propensos a causar defectos reticulares en una fibra de carbono obtenida por oxidación-carbonización de la fibra precursora de fibras de carbono obtenida. Desde este punto de vista, es preferible un $M_w(P)/M_n(P)$ menor y, preferentemente, $M_w(P)/M_n(P)$ es menor que $M_z(P)/M_n(P)$. Más específicamente, aunque una distribución de pesos moleculares que es igualmente amplia hacia los dos lados, de alto peso molecular y de bajo peso molecular, conduce a un pequeño descenso en la estabilidad de la extrusión del polímero a base de PAN a través del orificio de la hilera, es preferible que el lado de bajo peso molecular sea lo más cerrado posible (más específicamente, el contenido de polímeros a base de PAN de bajo peso molecular sea bajo), desde el punto de vista de que se suprime la generación de defectos reticulares en una fibra de carbono obtenida por oxidación-carbonización de la fibra precursora de fibras de carbono obtenida, y con mayor preferencia, $M_z(P)/M_w(P)$ es al menos 1,5 o más veces y aún con mayor preferencia al menos 1,8 o más veces mayor que $M_w(P)/M_n(P)$. De acuerdo con la consideración de los inventores, cuando se produce un polímero a base de poliacrilonitrilo por polimerización por radicales, como en un procedimiento de polimerización en suspensión acuosa o en disolución, la distribución de pesos moleculares de las colas de polímero se desplaza hacia el lado de bajo peso molecular y por lo tanto, típicamente $M_w(P)/M_n(P)$ es mayor que $M_z(P)/M_w(P)$. Por consiguiente, con el fin de obtener una disolución de un polímero a base de PAN con la distribución de pesos moleculares descrita anteriormente para uso en un procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la presente invención, puede emplearse un procedimiento en el que la polimerización se lleva a cabo en condiciones específicas, como el uso de un tipo, una relación y la adición en etapas de un iniciador de polimerización o un procedimiento en el que se mezclan dos o más clases de polímeros a base de PAN, producidos mediante el uso de polimerización por radicales general y con distribuciones de pesos moleculares diferentes entre sí. De estos procedimientos, el último es un procedimiento sencillo en el que se mezclan polímeros a base de PAN que tienen distribuciones de pesos moleculares diferentes entre sí. En este caso, la mezcla de un menor número de tipos es más sencilla y con frecuencia, dos clases de polímeros a base de PAN son suficientes desde el punto de vista de la estabilidad en la extrusión.

[0034] Con respecto al M_w de los polímeros mezclados, asumiendo que el polímero a base de PAN con mayor M_w se denomina componente A, mientras que el polímero a base de PAN con menor M_w se denomina componente B, el M_w del componente A es preferentemente de 800.000 a 15.000.000 y con mayor preferencia de 1.000.000 a 5.000.000, mientras que el M_w del componente B es preferentemente de 150.000 a 700.000. Cuanto mayor es la diferencia en M_w entre el componente A y en componente B, más tienden a aumentar preferentemente los valores de M_z/M_w y M_{z+1}/M_w para los polímeros mezclados. Sin embargo, cuando el M_w del componente A es mayor que 15.000.000, la productividad del componente A puede disminuir y cuando el M_w del componente B es inferior a 150.000, la resistencia de la fibra precursora puede ser insuficiente.

[0035] Específicamente, la relación entre el componente A y el componente B con respecto al peso molecular promedio en peso es preferentemente de 2 a 45 y con mayor preferencia de 20 a 45.

[0036] Además, la relación ponderal entre el componente A y el componente B para la mezcla es preferentemente de 0,003 a 0,3, con mayor preferencia de 0,005 a 0,2 y aún con mayor preferencia de 0,01 a 0,1. Una relación ponderal inferior a 0,003 entre el componente A y el componente B para la mezcla puede resultar en un insuficiente endurecimiento por deformación, mientras que una relación ponderal superior a 0,3 puede aumentar demasiado la viscosidad durante la extrusión de la disolución del polímero a través de una hilera, lo que resulta en dificultades en la extrusión. La relación entre el componente A y el componente B con respecto al peso molecular promedio en peso y la relación ponderal entre el componente A y el componente B para la mezcla se miden por GPC. Más específicamente, las relaciones se miden de tal modo que el pico de la distribución de pesos moleculares

obtenido por GPC se divide en una sección de hombro o de pico para calcular el M_w para cada uno de los componentes A y B y la relación de áreas entre los picos de los componentes A y B.

5 **[0037]** En el caso de la mezcla de los polímeros de los componentes A y B, pueden emplearse los procedimientos (D) a (G) siguientes: es decir, (D) un procedimiento en el que se mezclan los dos polímeros y después se diluyen con un disolvente; (E) un procedimiento en el que se mezclan entre sí los polímeros diluidos en disolventes; (F) un procedimiento en el que el componente A, que es una sustancia de alto peso molecular, se diluye en un disolvente y después se mezcla y disuelve el componente B; y (G) un procedimiento en el que se mezclan el
10 material de partida para el componente B, para llevar a cabo la polimerización en disolución de los monómeros para la mezcla. Como procedimiento de mezcla para usar en estos procedimientos, pueden emplearse preferentemente los procedimientos siguientes: un procedimiento de agitación en un recipiente de mezcla; un procedimiento para la determinación de la cantidad con el uso de una bomba de engranajes y mezcla mediante un mezclador estático; y un procedimiento que usa una extrusora de tornillos gemelos. Desde el punto de vista de que la sustancia de alto
15 peso molecular se disuelva homogéneamente, se prefiere un procedimiento en el que el componente A, que es una sustancia de alto peso molecular, se disuelve en primer lugar. En particular, en el caso del uso de los polímeros para la producción de un precursor de fibras de carbono, el estado de disolución del componente A, que es una sustancia de alto peso molecular, es extremadamente importante e, incluso si hay presente una pequeña cantidad de materia no disuelta, dicha materia no disuelta se reconoce como contaminante y se filtra por un material filtrante o, cuando la
20 materia no disuelta es demasiado pequeña para su filtración, pueden formarse huecos dentro de la fibra de carbono.

[0038] En los procedimientos (F) y (G) descritos anteriormente, específicamente, la concentración de polímero del componente A con respecto al disolvente se ajusta entre el 0,1 y el 5% en peso y después, el componente A se
25 mezcla con el componente B o con un monómero de material de partida para el componente B para llevar a cabo la polimerización. Con mayor preferencia, la concentración de polímero del componente A es del 0,3% al 3% en peso y aún con mayor preferencia del 0,5 al 2% en peso. La concentración de polímero del componente A con respecto al disolvente en este caso se define como la concentración de polímero del componente A en una disolución, asumiendo que la disolución está compuesta sólo del componente A y el disolvente. Preferentemente, la
30 concentración de polímero del componente A es, más específicamente, la concentración de una disolución semidiluida de una colección de moléculas de polímero ligeramente solapantes. Cuando el componente A se mezcla con el componente B o con un monómero que constituye el componente B para llevar a cabo la polimerización, el estado de la mezcla será probablemente homogéneo. Por lo tanto, una realización más preferible consiste en ajustar la concentración de polímero del componente A a la concentración de una disolución diluida de cadenas aisladas. Dado que se considera que la concentración de la disolución diluida queda determinada por el volumen excluido
35 intermolecular, que está determinado por el peso molecular del polímero y la solubilidad del polímero con respecto al disolvente, aunque no puede decidirse categóricamente, es preferible que la concentración se encuentre en gran medida dentro del intervalo anteriormente mencionado en la presente invención. Si la concentración de polímero anteriormente mencionada es superior al 5% en peso, puede haber presente materia no disuelta del componente A. Por otro lado, si el polímero representa menos del 0,1% en peso, la disolución es ya una disolución diluida, aunque
40 esto depende también del peso molecular y, por lo tanto, el efecto queda con frecuencia saturado.

[0039] En la presente invención, según se describe anteriormente, es aceptable el procedimiento en el que, después de que la concentración de polímero del componente A con respecto al disolvente se ajusta
45 preferentemente entre el 0,1 y el 5% en peso, el componente B se mezcla y se disuelve en lo anterior. Para simplificar el proceso, es más preferible un procedimiento en el que una sustancia de alto peso molecular diluida en un disolvente se mezcla con el material de partida monomérico del componente B para llevar a cabo la polimerización en disolución del monómero.

[0040] Como procedimiento para ajustar la concentración de polímero del componente A con respecto al
50 disolvente entre el 0,1 y el 5% en peso, puede emplearse un procedimiento que implique dilución o un procedimiento que implique polimerización. En el caso de la dilución, es importante agitar la disolución hasta que esta pueda quedar homogéneamente diluida y la temperatura de dilución es preferentemente de 50 a 120°C y el periodo de dilución puede establecerse apropiadamente dependiendo de la temperatura de dilución o de la concentración antes de la dilución. En el caso de una temperatura de dilución inferior a 50°C, la dilución puede requerir un largo periodo
55 de tiempo, mientras que en el caso de una temperatura de dilución superior a 120°C, es posible que el componente A se altere. Además, desde los puntos de vista de la reducción del solapamiento de moléculas de polímero y de una mezcla homogénea, es preferible ajustar la concentración de polímero del componente A con respecto al disolvente en el intervalo entre el 0,1 y el 5% en peso desde la producción del componente A anteriormente mencionado hasta el comienzo de la mezcla con el componente B anteriormente mencionado o hasta el comienzo de la polimerización
60 del material de partida monomérico del componente B. Específicamente, es preferible emplear un procedimiento en el que, cuando el componente A se produce por polimerización en disolución, la polimerización se detiene al alcanzar una concentración de polímero del 5% en peso o inferior con respecto al disolvente, y a continuación se mezcla con el componente B o con el material de partida monomérico del componente B. Típicamente, cuando la relación entre el monómero suministrado y el disolvente es baja, con frecuencia es difícil producir una sustancia de

5 alto peso molecular por polimerización en disolución. Con el fin de solucionar este problema, típicamente se aumenta la relación del monómero suministrado, pero al alcanzar una concentración de polímero del 5% en peso o inferior quedará una gran cantidad de monómero sin reaccionar en el sistema. El componente B puede mezclarse adicionalmente en el sistema después de eliminar el monómero sin reaccionar por volatilización, pero desde el punto de vista de la simplificación del procedimiento, es preferible usar el monómero sin reaccionar para la polimerización en disolución de B.

10 **[0041]** Preferentemente, es de desear que el componente A usado en la presente invención sea compatible con PAN y, desde el punto de vista de la compatibilidad, se prefiere un polímero a base de PAN. Preferentemente, la composición del componente A presenta una concentración de AN del 93 al 100% molar y con mayor preferencia, del 98 al 100% molar con respecto a todos los monómeros. Un monómero que puede copolimerizarse con AN puede copolimerizarse a una concentración del 7% molar o inferior. En este caso, cuando se usa un componente copolimerizable que tiene una constante de transferencia de cadena menor que AN, es preferible reducir lo más posible la cantidad del componente copolimerizable.

15 **[0042]** Como monómeros que pueden copolimerizarse con AN, pueden usarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y sales de metales alcalinos, sales de amonio y ésteres de alquilo inferior de los mismos, acrilamida y derivados de esta, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y sales o ésteres de alquilo de los mismos, etc.

20 **[0043]** En la presente invención, como procedimiento de polimerización para la producción del polímero a base de PAN que es el componente A, puede seleccionarse un procedimiento de polimerización en disolución, un procedimiento de polimerización en suspensión, un procedimiento de polimerización en emulsión, etc. Para una polimerización homogénea de AN y el componente copolimerizable, es preferible emplear un procedimiento de polimerización en disolución. En caso de usar un procedimiento de polimerización en disolución para la polimerización, se usa preferentemente un disolvente en el que PAN sea soluble, como una disolución acuosa de cloruro de cinc, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dimetilacetamida, por ejemplo, como una disolución acuosa de cloruro de cinc, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dimetilacetamida. En caso de que sea difícil obtener el M_w requerido, se usa preferentemente un procedimiento de polimerización con un disolvente con una baja constante de transferencia de cadena, es decir, un procedimiento de polimerización en disolución con una disolución acuosa de cloruro de cinc o un procedimiento de polimerización en suspensión con agua.

25 **[0044]** Preferentemente, la proporción de AN que constituye el componente B usado preferentemente en la presente invención es del 93 al 100% molar y con mayor preferencia del 98 al 100% molar. Aunque un monómero que puede copolimerizarse con AN puede copolimerizarse a una concentración del 7% molar o inferior, el aumento de la cantidad del componente copolimerizable resulta en la descomposición térmica del componente copolimerizable en la etapa de oxidación y en una notable escisión de la cadena molecular, con lo que disminuye la resistencia a la tracción de las fibras de carbono.

30 **[0045]** Como monómero que puede copolimerizarse con AN, puede usarse un compuesto para aceleración de la resistencia a la llama. Como este compuesto pueden usarse, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y sales de metales alcalinos, sales de amonio y ésteres de alquilo inferior de los mismos, acrilamida y derivados de esta, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico y sales o ésteres de alquilo de los mismos, etc.

35 **[0046]** El procedimiento para la polimerización del componente B en la presente invención puede seleccionarse entre un procedimiento de polimerización en disolución, un procedimiento de polimerización en suspensión, un procedimiento de polimerización en emulsión, etc. y, para una polimerización homogénea de AN y el componente copolimerizable, es preferible emplear un procedimiento de polimerización en disolución. En caso de usar un procedimiento de polimerización en disolución para la polimerización, se usa preferentemente una disolución en la que PAN sea soluble, como una disolución acuosa de cloruro de cinc, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dimetilacetamida. Sobre todo, es preferible usar dimetilsulfóxido para la disolución en el procedimiento de polimerización en disolución porque PAN tiene una gran solubilidad. Todos los materiales de partida para usar en la polimerización se hacen pasar preferentemente a través de un material filtrante con una precisión de filtración de 1 μm o inferior, antes de usarlos.

40 **[0047]** El polímero a base de PAN se disuelve en un disolvente orgánico en el que el polímero a base de PAN es soluble, como dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dimetilacetamida o en un disolvente de sal inorgánica que es una disolución acuosa de una sal inorgánica, como una disolución acuosa de cloruro de cinc y una disolución acuosa de tiocianato de sodio, lo que proporciona una disolución de hilado. En caso de usar polimerización en disolución, se usa preferentemente el mismo disolvente como disolvente de polimerización y disolvente de hilado, porque así se elimina la etapa de eliminación y separación del disolvente del polímero a base de PAN obtenido en la etapa de polimerización y la nueva disolución del polímero a base de PAN separado en el disolvente de hilado.

[0048] La concentración del polímero a base de PAN en la disolución de hilado se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 al 30% en peso, aunque no es necesariamente apropiado sugerir el intervalo, ya que la relación entre la concentración de polímero y la viscosidad varía significativamente dependiendo del disolvente. En el caso de un disolvente orgánico, con mayor preferencia la concentración es del 14 al 25% en peso y con la máxima preferencia del 18 al 23% en peso. En el caso de un disolvente de sal inorgánica, la concentración se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 al 18% en peso. Una concentración de polímero inferior al 5% en peso conduce de manera poco económica al uso de grandes cantidades de disolvente y puede resultar en huecos producidos dentro de la fibra durante la coagulación y, por lo tanto, a degradación de las propiedades de la fibra. Por otro lado, una concentración de polímero superior al 30% en peso resulta en una disminución de la viscosidad que muestra tendencia a dificultar el hilado. La concentración de polímero de la disolución de hilado puede controlarse por la cantidad de disolvente usado.

[0049] La concentración de polímero en la presente invención se refiere al porcentaje en peso del polímero a base de PAN contenido en la disolución del polímero a base de PAN. Específicamente, después de pesar la disolución del polímero a base de PAN en una balanza, dicha disolución del polímero a base de PAN pesada se mezcla con un disolvente que no disuelve el polímero a base de PAN, pero que es compatible con el disolvente usado para la disolución del polímero a base de PAN, para desolvatar el polímero a base de PAN y entonces se pesa dicho polímero a base de PAN. La concentración de polímero se calcula mediante la división del peso del polímero a base de PAN después de la desolvatación entre el peso del polímero a base de PAN antes de la desolvatación.

[0050] Preferentemente, la viscosidad de la disolución del polímero a base de PAN a una temperatura de 45°C se encuentra en el intervalo de 15 a 200 Pa-s, con mayor preferencia en el intervalo de 20 a 100 Pa-s y con la máxima preferencia en el intervalo de 25 a 60 Pa-s. Una viscosidad de la disolución inferior a 15 Pa-s muestra tendencia a reducir la hilabilidad, ya que el hilo hilado es propenso a causar fractura capilar. Una viscosidad de la disolución superior a 200 Pa-s facilita la gelificación, lo que muestra tendencia a obstruir el material filtrante. La viscosidad de la disolución de hilado puede controlarse por el $M_w(P)$, la concentración de polímero, el tipo de disolvente, etc.

[0051] En la presente invención, la viscosidad de la disolución del polímero a base de PAN a una temperatura de 45°C puede medirse mediante un viscosímetro del tipo B. Específicamente, la viscosidad se mide con un viscosímetro del tipo B después de ajustar la temperatura de la disolución del polímero a base de PAN colocada en un vaso de precipitados por inmersión de dicho vaso en un baño de agua caliente cuya temperatura se ajusta a 45°C. Como viscosímetro del tipo B se usa, por ejemplo, un viscosímetro del tipo BBL producido por Tokyo Keiki Inc., para medir la viscosidad de tal manera que la viscosidad de la disolución del polímero a base de PAN en el intervalo de 0 a 100 Pa-s se mide a una velocidad de rotación de 6 rpm con el rotor n° 4 y cuando la viscosidad de la disolución se encuentra en el intervalo de 100 a 1.000 Pa-s, se mide a una velocidad de rotación de 0,6 rpm.

[0052] En la presente invención, antes de hilar la disolución de hilado, preferentemente dicha disolución de hilado se hace pasar a través de un material filtrante para eliminar las impurezas mezcladas o generadas en los materiales de partida del polímero y en cada etapa. La precisión de filtración del material filtrante es preferentemente de 3 a 15 μm , con mayor preferencia de 5 a 15 μm y aún con mayor preferencia de 5 a 10 μm . En la presente invención, la precisión de filtración del material filtrante se define como el tamaño de partícula (diámetro) para partículas esféricas, cuyo 95% puede recogerse durante el paso a través del material filtrante. Por consiguiente, la precisión de filtración está asociada con el tamaño de poro y la precisión de filtración aumenta generalmente al reducir el tamaño de poro. Sin embargo, cuando la precisión de filtración es mayor, aumenta la velocidad de cizalladura aplicada sobre la disolución de hilado, lo que resulta en una tendencia a la disminución de $M_z(F)/M_w(F)$. Por lo tanto, en la presente invención es preferible reducir la precisión de filtración. Sin embargo, una precisión de filtración superior a 15 μm puede aumentar los contaminantes en la disolución de hilado obtenida, lo que resulta en la generación de pelusa durante la extensión en la etapa de oxidación-carbonización y extensión. Por otro lado, una precisión de filtración inferior a 3 μm puede filtrar selectivamente no solo los contaminantes, sino también componentes de peso molecular extremadamente alto contenidos en la disolución de hilado, lo que disminuye $M_z(F)/M_w(F)$.

[0053] En la presente invención, la fibra precursora de fibras de carbono puede producirse por hilado de la disolución de hilado descrita anteriormente de acuerdo con un procedimiento de hilado en húmedo, en seco o en seco-húmedo. Sobre todos, el procedimiento de hilado en seco-húmedo se usa preferentemente porque dicho procedimiento de hilado en seco-húmedo pone de manifiesto las propiedades del polímero a base de PAN en la presente invención. En cada caso del procedimiento de hilado en seco-húmedo y el procedimiento de hilado en seco, el hilado se lleva a cabo de acuerdo con un procedimiento conocido. Sin embargo, es posible que se produzca la escisión de las cadenas moleculares, fundamentalmente de las que incluyen componentes de peso molecular extremadamente alto, dependiendo de las condiciones que se establezcan. Por lo tanto, se describirán algunos puntos a tener en cuenta para la producción de una fibra precursora que contiene componentes de peso molecular extremadamente alto.

[0054] Preferentemente, el diámetro del orificio de la hilera usado para el hilado es de 0,04 mm a 0,4 mm y con mayor preferencia de 0,1 a 0,15 mm. Cuando el diámetro del orificio de la hilera es inferior a 0,04 mm, se aplica un esfuerzo de cizalladura durante la extrusión a través de la hilera, con lo que no solo se deshace el enredamiento, sino que también se ocasiona la escisión de las cadenas moleculares en un caso extremo y, por lo tanto, $M_z(F)/M_w(F)$ puede disminuir. Por otro lado, cuando el diámetro del orificio de la hilera es superior a 0,4 mm, se requiere un exceso de extensión con el fin de obtener una fibra con una finura de las fibras individuales de 1,5 dtex o inferior. Si se lleva a cabo un proceso tal, puede producirse la escisión de las cadenas moleculares y disminuir $M_z(F)/M_w(F)$.

[0055] En el procedimiento de hilado en seco-húmedo, es preferible que la relación de estiramiento en el hilado de la disolución de hilado se encuentre en el intervalo de 2,5 a 15. Preferentemente, la relación de estiramiento en el hilado se encuentra en el intervalo de 5 a 15 y con mayor preferencia en el intervalo de 10 a 15.

[0056] En este caso, la relación de estiramiento en el hilado se refiere a un valor obtenido mediante la división de la velocidad superficial de un rodillo provisto de una fuente de accionamiento y puesto en contacto primeramente con las fibras coaguladas después de que dichas fibras coaguladas abandonan la hilera (velocidad de recogida de las fibras coaguladas) entre la velocidad lineal de una disolución de hilado en un orificio de una hilera (velocidad de extrusión lineal). La relación de estiramiento en el hilado se expresa por la fórmula siguiente.

Relación de estiramiento en el hilado = (velocidad de recogida de las fibras coaguladas) / (velocidad de extrusión lineal)

La velocidad de extrusión lineal se refiere a un valor obtenido por el volumen de la disolución de hilado extruido por unidad de tiempo por el área del orificio de la hilera. Por consiguiente, la velocidad de extrusión lineal se determina por la cantidad de la disolución de hilado extruida y el diámetro del orificio de la hilera. La disolución de hilado abandona el orificio de la hilera, después se deforma en gran medida en el aire y entonces se pone en contacto con el baño de coagulación, en el que la disolución de hilado se coagula gradualmente para obtener las fibras coaguladas. Dado que la disolución de hilado sin coagular se extiende más fácilmente que las fibras coaguladas, la deformación de la disolución de hilado tiene lugar fundamentalmente en el aire. El aumento de la relación de estiramiento en el hilado facilita la preparación de una fibra más fina y permite reducir la relación de estirado en el proceso subsiguiente para la producción de las fibras precursoras. Es preferible el estirado a partir del estadio de la disolución de hilado porque el disolvente disminuye el enredamiento de los polímeros a base de PAN y permite llevar a cabo el estirado con una tensión menor en comparación con el estirado en el proceso subsiguiente para la producción de las fibras precursoras y es menos probable que se produzca la escisión de las cadenas moleculares. Cuando la relación de estiramiento en el hilado es inferior a 2,5, es necesario en muchos casos establecer una relación de estirado mayor en el proceso subsiguiente para la producción de las fibras precursoras. Además, el estiramiento en el hilado es de 15 o inferior, lo que es suficiente para suprimir la disminución de $M_z(F)/M_w(F)$.

[0057] En la presente invención, es preferible que el baño de coagulación contenga un disolvente usado como disolvente de la disolución del polímero a base de PAN, como dimetilsulfóxido, dimetilformamida y dimetilacetamida, y un componente promotor de la coagulación. El componente promotor de la coagulación es preferentemente un componente que no disuelve el polímero a base de PAN descrito anteriormente, pero es compatible con el disolvente usado para la disolución del polímero a base de PAN y, específicamente, se usa preferentemente agua. Como condiciones del baño de coagulación, pueden establecerse condiciones conocidas adecuadas para el hilado en seco-húmedo o para el hilado en húmedo.

[0058] La disolución del polímero a base de PAN se coagula en el baño de coagulación para formar fibras (en adelante denominada como fibra con capacidad de hinchamiento) y las fibras se enrollan por el rodillo provisto de una fuente de accionamiento. Con el fin de poner de manifiesto las propiedades del polímero a base de PAN para uso en la presente invención, la velocidad de recogida de la fibra con capacidad de hinchamiento es preferentemente de 20 a 500 m/min. Una velocidad de recogida inferior a 20 m/min disminuye la productividad, mientras que una velocidad de recogida superior a 500 m/min reduce inevitablemente el esfuerzo de cizalladura cuando la disolución de hilado pasa a través del material filtrante o el orificio de la hilera, lo que resulta en algunos casos en una disminución de $M_z(F)/M_w(F)$.

[0059] La fibra con capacidad de hinchamiento enrollada se somete continuamente a una primera etapa de estirado y a un tratamiento térmico en seco, con lo que se obtiene una fibra precursora de fibras de carbono. Si es necesario, después del tratamiento térmico en seco puede llevarse a cabo una segunda etapa de estirado.

[0060] La primera etapa de estirado en la presente invención se refiere a un (una etapa de) estirado desde el rodillo de recogida del baño de coagulación hasta el tratamiento térmico en seco. Generalmente, la primera etapa de estirado se lleva a cabo en el aire o en un baño de agua caliente. Típicamente, el disolvente que queda en las fibras coaguladas se elimina en una etapa de lavado con agua y después se lleva a cabo el estirado en el baño o en el

aire. Ha de señalarse que las fibras coaguladas pueden estirarse directamente en el baño y después lavarse con agua. Además, la segunda etapa de estirado puede omitirse o, en caso de llevar a cabo la segunda etapa de estirado, puede emplearse un estirado térmico en seco o un estirado en un agente de calentamiento. Típicamente, el estirado se lleva a cabo generalmente en un agente de calentamiento.

5 **[0061]** En la presente invención, el control de la tensión en la primera etapa de estirado o en la segunda etapa de estirado permite obtener una fibra precursora de fibras de carbono con un $M_z(F)/M_w(F)$ en el intervalo descrito anteriormente.

10 **[0062]** En la primera etapa de estirado, la tensión es de 1,5 a 3 mN/dtex, preferentemente de 1,8 a 2,8 mN/dtex y con mayor preferencia de 2 a 2,8 mN/dtex. Un aumento de la tensión hasta más de 3 mN/dtex en la primera etapa de estirado puede resultar en la incapacidad de llevar a cabo un estirado uniforme y, por tanto, en la incapacidad de mantener la uniformidad de la orientación molecular y con frecuencia causa una escisión de las cadenas moleculares y la disminución de $M_z(F)/M_w(F)$. Mientras que la relación de estirado se ha aumentado de acuerdo con los resultados convencionales, en la presente invención es importante para la tensión en todo el procedimiento de producción de las fibras precursoras. Sin embargo, una disminución de la tensión de estirado hasta menos de 1,5 mN/dtex en la primera etapa de estirado puede resultar en la insuficiente orientación molecular de la fibra precursora obtenida y, por tanto, disminuir el módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina de la fibra de carbono obtenida.

20 **[0063]** La tensión en la primera etapa de estirado puede controlarse por la temperatura de estirado y la relación de estirado, pero varía dependiendo del tipo de polímero a base de PAN. En particular, dado que la tensión aumenta cuando el polímero a base de PAN tiene un alto M_z , es preferible disminuir la relación de estirado o aumentar la temperatura de estirado. Ha de señalarse que la tensión en la primera etapa de estirado significa la máxima tensión entre los valores medidos cuando dicha tensión se mide justo antes de un rodillo con respecto al desplazamiento de las fibras durante la primera etapa de estirado. En caso de llevar a cabo la primera etapa de estirado en varios baños de estirado por hilado en seco-húmedo, en muchos casos, el punto en el que se desarrolla la tensión de estirado máxima es el último baño. Por otro lado, en el caso del hilado en húmedo, en muchos casos, el punto está en la proximidad de un rodillo de recogida sacado de un baño de coagulación. La tensión se obtiene por división de la carga sobre las fibras entre la finura. La carga se mide mediante un tensiómetro en el que se insertan las fibras en movimiento. La finura (dtex) se obtiene por secado de una longitud fija de las fibras del proceso que han de someterse a la medición y por medición después del peso de una longitud constante de fibras.

35 **[0064]** La temperatura de estirado en la primera etapa de estirado es preferentemente de 60 a 95°C, con mayor preferencia de 65 a 85°C y aún con mayor preferencia de 65 a 75°C. Desde el punto de vista de la reducción de la tensión, la temperatura de estirado es preferentemente mayor. Sin embargo, en caso de ser superior a 95°C, puede producirse una adhesión entre las fibras individuales que disminuye el grado. Por otro lado, en caso de ser inferior a 60°C, la capacidad de estirado puede reducirse y disminuir la productividad. En caso de llevar a cabo la primera etapa de estirado en varios baños de estirado, la temperatura de estirado se refiere a la temperatura máxima de los baños.

45 **[0065]** La relación de estirado en la primera etapa de estirado se refiere a un valor obtenido por división de la velocidad de rotación del rodillo final en la primera etapa de estirado entre la velocidad de rotación de un rodillo de recogida sacado del baño de coagulación. La relación de estirado en la primera etapa de estirado es preferentemente de 1 a 5 veces y con mayor preferencia de 1 a 3 veces. Mientras que la relación de estirado es preferentemente menor para reducir la tensión de estirado, una relación de estirado inferior a 1 ocasiona con frecuencia la relajación de la orientación molecular, lo que resulta en muchos casos en productos inferiores tanto en resistencia como en termorresistencia. Por otro lado, una relación de estirado superior a 5 resulta en la degradación de la estabilidad dimensional en el procedimiento de producción de las fibras precursoras y en adhesión entre fibras individuales, con lo que disminuyen las propiedades de fabricación de hilo. Además, en el proceso de oxidación-carbonización se genera pelusa, lo que conduce fácilmente a la degradación de las propiedades.

55 **[0066]** Después de la primera etapa de estirado, con el fin de evitar la adhesión entre fibras individuales, es preferible añadir un agente lubricante que consta de un compuesto de silicona o similar a las fibras sometidas a la primera etapa de estirado. En caso de usar el agente lubricante de silicona, es preferible usar un agente lubricante de silicona que contenga una silicona modificada, como una silicona modificada con grupos amino, que presenta una gran termorresistencia.

60 **[0067]** Preferentemente, las fibras sometidas a la primera etapa de estirado se someten después a un tratamiento térmico en seco. La temperatura máxima en el tratamiento térmico en seco es preferentemente de 160 a 200°C, con mayor preferencia de 165 a 198°C y aún con mayor preferencia de 175 a 195°C. Un periodo de tratamiento en el tratamiento térmico en seco de 10 segundos a 200 segundos proporciona resultados preferibles. Cuando la temperatura máxima en el tratamiento térmico en seco desciende por debajo de 160°C, la densidad de la fibra precursora de fibras de carbono obtenida puede ser insuficiente, lo que en algunos casos resulta en dificultades

para conseguir los efectos ventajosos de la presente invención. Alternativamente, cuando la temperatura máxima en el tratamiento térmico en seco supera los 200°C, habrá una notable fusión entre fibras individuales y, en el caso de la producción de una fibra de carbono, la resistencia a la tracción de la fibra de carbón obtenida puede disminuir. En el tratamiento térmico en seco, la relación de estirado puede ser de 1 o menor, con el fin de adaptarse a la

5
10
15

contracción de las fibras. Además, desde el punto de vista de la simplificación del procedimiento, también es preferible llevar a cabo el estirado simultáneamente con el tratamiento térmico en seco (en adelante denominado estirado térmico en seco). Ha de señalarse que la segunda etapa de estirado llevada a cabo en un agente de calentamiento según se describe más adelante y el estirado térmico en seco descrito ahora se tratan como etapas distintas en la presente invención. Preferentemente, la tensión en el estirado térmico en seco es de 1,8 a 10 mN/dtex. La temperatura de la superficie del rodillo en el estirado térmico en seco es preferentemente de 140 a 200°C. El ajuste de la tensión y la temperatura en los intervalos mencionados anteriormente proporciona una fibra precursora de acuerdo con la presente invención sin que disminuya $M_z(F)/M_w(F)$. La relación de estirado en el estirado térmico en seco es preferentemente de 1,1 a 6 veces y con mayor preferencia de 2 a 6 veces. Una relación de estirado inferior a 1,1 veces puede resultar en una insuficiente resistencia de la fibra precursora. Por otro lado, una relación de estirado superior a 6 veces frecuentemente disminuye $M_z(F)/M_w(F)$.

[0068] Para mejorar la productividad y el grado de orientación de las cristalitas, también es posible obtener una fibra precursora de fibras de carbono mediante el sometimiento de las fibras a una segunda etapa de estirado en un agente de calentamiento después de haber sometido dichas fibras al tratamiento térmico en seco. Como agente de calentamiento aplicado en caso de llevar a cabo la segunda etapa de estirado, se usa preferentemente vapor a presión o vapor sobrecalentado, ya que el vapor es ventajoso con respecto a la estabilidad de producción y la reducción de costes. En caso de aplicar la segunda etapa de estirado, la tensión durante la segunda etapa es preferentemente de 1,8 a 6 mN/dtex, con mayor preferencia de 3 a 6 mN/dtex y aún con mayor preferencia de 4 a 5,8 mN/dtex. Un aumento de la tensión a más de 6 mN/dtex en la segunda etapa de estirado causa frecuentemente la escisión de las cadenas moleculares y la disminución de $M_z(F)/M_w(F)$. Para reducir la tensión en la segunda etapa de estirado a menos de 1,8 mN/dtex, existe la estrategia de reducir la relación de estirado o aumentar la temperatura (aumentando la presión en el caso de usar vapor a presión como agente de calentamiento). Sin embargo, lo primero perjudica la productividad, mientras que lo último causa probablemente rotura por estirado debido a la fusión. En caso de usar vapor a presión como agente de calentamiento, la tensión en la segunda etapa de estirado puede controlarse por la relación de estirado y la presión del vapor a presión, pero varía dependiendo del tipo de polímero a base de PAN y es preferible ajustar la tensión de manera apropiada. La tensión durante la segunda etapa de estirado puede obtenerse mediante el uso de un tensiómetro para insertar las fibras en movimiento inmediatamente después de salir de una zona de estirado, como un tubo de estirado, y medir una carga, y mediante división de la carga entre la finura en el punto de medición. La tensión en la segunda etapa es preferentemente de 1,1 a 10 veces, con mayor preferencia de 1,1 a 6 veces y aún con mayor preferencia de 1,1 a 3 veces. En caso de usar vapor a presión como agente de calentamiento para llevar a cabo la segunda etapa de estirado, la presión del vapor a presión es preferentemente de 0,1 a 0,7 MPa, con mayor preferencia de 0,1 a 0,5 MPa y aún con mayor preferencia de 0,2 a 0,4 MPa. Ha de señalarse que es preferible no aplicar la segunda etapa de estirado, ya que, a medida que aumenta el número de etapas de estirado, es más probable que disminuya $M_z(F)/M_w(F)$. En caso de no aplicar una segunda etapa de estirado, es preferible llevar a cabo la etapa de estirado térmico en seco según se describe anteriormente para mejorar la productividad.

20
25
30
35
40

[0069] Al aumentar la relación de estirado a través de la primera etapa de estirado, el estirado térmico en seco y la segunda etapa de estirado (en adelante denominada relación de estirado total), en muchos casos disminuye $M_z(F)/M_w(F)$. Sin embargo, para el objetivo de mejorar las propiedades dinámicas de la fibra de carbono obtenida, es preferible aumentar la relación de estirado total y dicha relación de estirado total es preferentemente de 1 a 15 veces, con mayor preferencia de 2 a 13 veces y aún con mayor preferencia de 3 a 5 veces, con respecto al equilibrio entre ambos aspectos.

45

[0070] La finura de las fibras individuales de la fibra precursora así obtenida es preferentemente de 0,1 a 1,2 dtex y con mayor preferencia de 0,2 a 1,0 dtex, aún con mayor preferencia de 0,3 a 0,8 dtex. Cuando la finura de las fibras individuales de la fibra precursora es demasiado pequeña, la estabilidad del proceso de producción de las fibras precursoras y del proceso de oxidación-carbonización puede disminuir debido a roturas de las fibras por contacto con un rodillo o un elemento de guía. Por otro lado, cuando la finura de las fibras individuales es demasiado grande, la diferencia entre las estructuras interior y exterior de cada fibra individual después de la etapa de oxidación puede aumentar, lo que conduce a una disminución de la procesabilidad en una carbonización posterior y a una disminución de la resistencia a la tracción y del módulo de tracción. Ha de señalarse que la finura de las fibras individuales (dtex) en la presente invención se refiere al peso (g) por 10.000 m de fibra individual.

50
55

[0071] En la presente invención, el grado de orientación de las cristalitas para la fibra precursora obtenida es preferentemente del 85 al 90% y con mayor preferencia del 85 al 88%. Un grado de orientación de las cristalitas inferior al 85% puede disminuir el módulo de tracción de la fibra de carbono obtenida. Por otro lado, un grado de orientación de las cristalitas superior al 90% puede no conseguir aumentar la relación de estirado en la etapa de oxidación, con lo que se genera pelusa. Sin embargo, el control del $M_z(F)/M_w(F)$ de la fibra precursora permite evitar

60

la generación de pelusa en la etapa de oxidación, incluso con un grado de orientación de la cristalitas comparable al de fibras precursoras que no corresponden a la presente invención.

5 **[0072]** Además, el parámetro de forma de Weibull $m(P)$ para la resistencia a la tracción de las fibras individuales de la fibra precursora de acuerdo con la presente invención es preferentemente de 11 o superior. El parámetro de forma de Weibull indica variaciones en la resistencia a la tracción de las fibras individuales y es preferentemente mayor porque puede prevenir la generación de pelusa en el proceso de producción de la fibra de carbono. El parámetro de forma de Weibull es preferentemente de 13 o superior y tiene un límite industrial de 20. Mientras que ha habido aplicaciones convencionales que especifican pequeñas variaciones en la elongación de las
10 fibras individuales de las fibras precursoras, se ha encontrado que es más importante el perfil de distribución de la resistencia a la tracción de las fibras individuales que la magnitud de la variación. Ninguna de las fibras precursoras obtenidas de acuerdo con estrategias convencionales muestra un parámetro de forma de Weibull de 11 o superior. Además, se ha encontrado que el uso de una fibra precursora con un alto parámetro de forma de Weibull muestra
15 tendencia a aumentar el parámetro de forma de Weibull de las fibras en medio de un proceso de oxidación-carbonización que usa la fibra precursora y proporciona, como producto final, una fibra de carbono con un alto parámetro de forma de Weibull. Por consiguiente, el aumento del parámetro de forma de Weibull de una fibra precursora proporciona una fibra de carbono con una procesabilidad excelente en un proceso de oxidación-carbonización y con reducidas variaciones de las propiedades.

20 **[0073]** La resistencia a la tracción de las fibras individuales se obtiene de acuerdo con la norma JIS R7606 (2000), de la misma manera que en el caso de fibras de carbono. Primeramente, un haz de fibras precursoras de 20 cm de longitud se divide en cuatro haces, de modo que el número de fibras individuales en cada haz es de $25 \pm 5\%$ con respecto al haz de fibras precursoras y se muestrean 100 fibras individuales al azar de cada uno de los cuatro haces divididos. Las fibras individuales muestreadas se fijan a una placa perforada mediante un adhesivo. La placa con las
25 fibras individuales fijadas se acopla a un aparato de ensayo de tracción y se lleva a cabo un ensayo de tracción en las condiciones de una longitud de muestra de 25 mm y una velocidad de tracción de 5 mm/min. El área de la sección transversal de la fibra se calcula como un área de sección transversal media a partir de la finura y la densidad medidas de acuerdo con un procedimiento descrito más adelante. La resistencia a la tracción de las fibras individuales así obtenida se usa para obtener una gráfica de Weibull a partir del doble logaritmo del ln de la resistencia y una función $1/(1-F)$ de probabilidad de fractura F y el parámetro de forma de Weibull se calcula a partir de la pendiente de la gráfica.
30

[0074] La fibra precursora de fibras de carbono obtenida típicamente presenta la forma de una fibra continua (filamento). Además, el número de filamentos (fibras individuales) que constituyen un haz de fibras es preferentemente de 1.000 a 3.000.000, con mayor preferencia de 12.000 a 3.000.000, aún con mayor preferencia de 24.000 a 2.500.000 y con la máxima preferencia de 24.000 a 2.000.000. Dado que la fibra precursora de fibras de carbono obtenida de acuerdo con la presente invención tiene una gran capacidad de estirado, puede reducirse la finura de las fibras individuales. Por consiguiente, el número de fibras individuales por haz de fibras se aumenta en algunos casos con el fin de obtener un haz de fibras con una finura total deseada. Sin embargo, mientras que un gran número de fibras individuales por haz de fibras es preferible para el objetivo de mejora de la productividad, si dicho número es demasiado elevado, en algunos casos no es posible aplicar un tratamiento de oxidación uniforme que alcance el interior del haz. La resistencia a la tracción de las fibras individuales y el número de fibras individuales se ajustan apropiadamente según el objetivo.
35
40

45 **[0075]** A continuación se describirá un procedimiento para la producción de una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención.

[0076] El procedimiento para la producción de una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención se proporciona para producir una fibra de carbono mediante la aplicación secuencial de una etapa de oxidación, en la que la fibra precursora de fibras de carbono según se describe anteriormente se somete a un tratamiento de oxidación mientras se lleva a cabo un estirado de la fibra precursora de fibras de carbono en el aire a una temperatura de 200 a 300°C con una relación de estirado de 0,8 a 3,0, una etapa de carbonización preliminar, en la que la fibra obtenida en la etapa de oxidación se somete a una carbonización preliminar se lleva a cabo un estirado en una atmósfera inerte a una temperatura de 300 a 800°C, preferentemente con una relación de estirado de 1 a 1,3, y una etapa de carbonización, en la que la fibra obtenida en la etapa de carbonización preliminar se somete a una etapa de carbonización mientras se lleva a cabo un estirado en una atmósfera inerte a una temperatura de 1.000 a 3.000°C, preferentemente con una relación de estirado de 0,96 a 1,05.
50
55

[0077] En el procedimiento para la producción de la fibra de carbono de acuerdo con la presente invención, la impartición de resistencia a la llama se refiere a una etapa en la que un tratamiento térmico a una temperatura de 200 a 300°C en una atmósfera que contiene del 4 al 25% molar o más de oxígeno reduce u oxida parcialmente la fibra precursora de fibras de carbono para aumentar su termorresistencia. Mientras que, típicamente, el procedimiento para la producción de las fibras precursoras y el procedimiento desde la etapa de oxidación no son continuos, el procedimiento para la producción de las fibras precursoras y algunas o todas las etapas de oxidación pueden llevarse a cabo de manera continua.
60

[0078] La relación de estirado en la impartición de la resistencia a la llama es de 0,8 a 3, preferentemente de 1,3 a 3, con mayor preferencia de 1,4 a 2. Cuando la relación de estirado en la impartición de la resistencia a la llama desciende por debajo de 0,8, la estructura de ciclación parcial del polímero a base de PAN en la fibra oxidada muestra un grado de orientación insuficiente y el módulo de tracción de la fibra de carbono finalmente obtenida disminuye. Alternativamente, cuando la relación de estirado en la impartición de resistencia a la llama es superior a 3, la estabilidad de la producción disminuye debido a la generación de pelusa o rotura de las fibras. El uso de la fibra precursora de acuerdo con la presente invención puede mejorar significativamente la relación de estirado en la etapa de oxidación, con lo que aumenta la productividad. Además, la tensión de estirado en la etapa de oxidación es preferentemente de 0,1 a 0,25 g/dtex. Cuando la tensión de estirado en la etapa de oxidación es inferior a 0,1 g/dtex, es difícil mejorar el grado de orientación para la estructura de ciclación parcial del polímero a base de PAN en la fibra oxidada. Cuando la tensión de estirado es superior a 0,25 g/dtex, es probable que se genere pelusa en la etapa de oxidación. La fibra precursora de acuerdo con la presente invención tiene una estructura que es capaz de aumentar la relación de estirado sin aumentar la tensión de estirado en la etapa de oxidación y, por lo tanto, es adecuada para la mejora de la productividad.

[0079] El grado de orientación de las cristalitas en la estructura de ciclación parcial del polímero a base de PAN en la fibra oxidada de acuerdo con la presente invención es preferentemente del 78 al 85% y con mayor preferencia del 80 al 85%. Estos grados se consiguen mediante el establecimiento de las condiciones de relación de estirado y/o tensión descritas anteriormente. Más específicamente, el grado de orientación de las cristalitas puede aumentarse mediante el aumento de la relación de estirado y/o la tensión. Cuando el grado de orientación de las cristalitas desciende por debajo del 78%, el módulo de tracción de la fibra de carbono obtenida puede disminuir. Por otro lado, cuando el grado de orientación de las cristalitas supera el 85%, el establecimiento de una alta relación de estirado en la etapa de oxidación puede generar pelusa, con lo que disminuye la productividad.

[0080] Mientras que el periodo de tratamiento de la oxidación puede seleccionarse apropiadamente dentro del intervalo de 10 a 100 minutos, para el objetivo de la mejora de la estabilidad de la producción en la etapa subsiguiente de carbonización preliminar y la mejora de las propiedades dinámicas de la fibra de carbono, es preferible establecer el periodo de tratamiento de modo que la gravedad específica de la fibra oxidada obtenida se encuentre en el intervalo de 1,3 a 1,38.

[0081] En la etapa de oxidación, como agente de calentamiento de las fibras puede usarse cualquiera del tipo sin contacto, como un calentador eléctrico, un bastidor en el que la fibra precursora se empuja a través de aire calentado con vapor o similar y una unidad de calentamiento por infrarrojos, o del tipo de contacto, como un calentador de tipo de placa y un calentador de tipo de tambor. Con el fin de mejorar la eficiencia de la transferencia de calor, el calentamiento se lleva a cabo preferentemente al menos parcialmente mediante un procedimiento de calentamiento del tipo de contacto y con mayor preferencia se lleva a cabo en su totalidad mediante un procedimiento de calentamiento de contacto. La carbonización preliminar y la carbonización se llevan a cabo en una atmósfera inerte y como gas inerte se usan, por ejemplo, nitrógeno, argón y xenón. Desde un punto de vista económico, se usa preferentemente nitrógeno.

[0082] Además se describirá una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención.

[0083] La fibra de carbono de acuerdo con la presente invención es una fibra de carbono en la que el tamaño de cristalita (L_c (nm)) y los parámetros (I_D/I_G , I_V/I_G , v_G (cm^{-1})), que se refieren a la superficie de la fibra de carbono y se miden por espectroscopia de Raman, satisfacen las fórmulas (1) a (4) siguientes.

$$1,5 \leq L_c \leq 2,6 \quad (1)$$

$$0,5 \leq I_D/I_G \leq 1 \quad (2)$$

$$0,4 \leq I_V/I_G \leq 0,8 \quad (3)$$

$$1,605 \leq v_G + 17 (I_V/I_G) \leq 1,610 \quad (4)$$

En primer lugar se describirán diversas propiedades para uso en la presente invención.

[0084] La fibra de carbono es un policristal compuesto de numerosas cristalitas de grafito. Cuando se aumenta la temperatura máxima del tratamiento de carbonización (en adelante abreviada como temperatura de carbonización) para la producción de la fibra de carbono, se produce el reordenamiento de la capa de carbono hexagonal en la fibra de carbono, con lo que se promueve un aumento del tamaño de las cristalitas y de su grado de orientación. Por lo tanto, el módulo de tracción de la fibra de carbono aumenta. Más específicamente, existe una relación en la que, si se mantienen constantes las demás condiciones, el aumento de la temperatura de carbonización aumenta tanto el tamaño de cristalita L_c como el módulo de tracción YM.

[0085] A continuación, se describirán los parámetros medidos por espectroscopía de Raman. La espectroscopía de Raman es un procedimiento de medición muy sensible de los defectos reticulares en materiales de carbono. El espectro medido por espectroscopía de Raman se divide en tres tipos de picos a aproximadamente 5 1.360 cm^{-1} , aproximadamente 1.480 cm^{-1} y aproximadamente 1.600 cm^{-1} por ajuste de una curva mediante una función cuadrática. Los tres tipos de picos se denominan: banda D (a aproximadamente 1.360 cm^{-1}), valle entre la banda D y la banda G (a aproximadamente 1.480 cm^{-1} ; el valle también se denomina pico en la presente invención) y banda G (a aproximadamente 1.600 cm^{-1}), respectivamente, que tienen intensidades de pico indicadas por los símbolos I_D , I_V e I_G , respectivamente. La banda D corresponde a carbono desordenado, el pico a aproximadamente 10 1.480 cm^{-1} también corresponde a carbono desordenado y la banda G corresponde a un modo vibracional mismo del grafito. Si se lleva a cabo un estudio sobre la base de la información, con frecuencia para llevar a cabo el estudio se obtienen típicamente las relaciones entre las intensidades de los picos. Las relaciones I_D/I_G y I_V/I_G muestran una gran correlación con el tamaño de cristalita (L_c), de modo que con el aumento del tamaño de cristalita, aumenta I_G , mientras que I_V e I_D disminuyen. Además, se describirán en detalle los significados de los parámetros. La relación I_D/I_G tiende a disminuir monótonamente con respecto al aumento en la temperatura de carbonización, de tal modo que I_D/I_G es de aproximadamente 2 en el caso de una fibra de oxidación en la que prácticamente no se observa nada de grafito, disminuye a aproximadamente 1 a temperaturas de carbonización de 500°C a 900°C y después es ligeramente insensible a la temperatura de carbonización. Además, mientras que I_V/I_G muestra un comportamiento complejo con respecto al aumento de la temperatura de carbonización, I_V/I_G muestra una tendencia a disminuir desde 0,8 a 0,4 a temperaturas de carbonización desde aproximadamente 1.200°C hasta aproximadamente 1.700°C. Más específicamente, las fórmulas (1) a (3) indican que el tratamiento de carbonización se lleva a cabo a una temperatura de carbonización de aproximadamente 1.200 a 1.700°C. L_c aumenta solo aproximadamente 1,5 nm cuando la temperatura del tratamiento de carbonización se aumenta en 100°C. A continuación, se describirá el número de onda del pico de la banda G ν_G (cm^{-1}). Se cree que el número de onda del pico de la banda G está fuertemente correlacionado con las estructuras conjugadas de electrones n asociadas con un tamaño de cristalita en el eje A, el número de onda del pico tiende a aumentar a medida que aumenta la temperatura de carbonización en la región de temperatura de carbonización de 1.200 a 1.700°C. El aumento de ν_G es solo de aproximadamente 3 cm^{-1} cuando la temperatura del tratamiento de carbonización se aumenta en 100°C. Más específicamente, en el caso de fibras de carbono convencionales, al aumentar la temperatura de carbonización a partir de 1.200°C, I_V/I_G disminuye, mientras que ν_G aumenta y en el caso de una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención, el estudio de la presente invención ha desvelado que cuando I_V/I_G tiene el mismo valor como fenómeno, el grado de la fibra de carbono mejora cuando ν_G es mayor. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, se cree que una relación I_V/I_G con el mismo valor y un ν_G mayor significan que se han desarrollado estructuras conjugadas de electrones n , a pesar del tamaño comparable de las cristalitas. Por otro lado, dado que se cree que la mejora en el grado de la fibra de carbono se corresponde con una reducción de los defectos reticulares de la fibra de carbono, se estima que la fibra de carbono según la presente invención tiene un valor de ν_G mayor con respecto al valor de I_V/I_G , en comparación con las fibras de carbono convencionales y que el grado de la fibra de carbono se ha mejorado por tener esta propiedad (las estructuras conjugadas de electrones n están desarrolladas para el tamaño de cristalita). Según se describe anteriormente, el valor de I_V/I_G muestra una tendencia a disminuir con respecto al aumento de la temperatura de carbonización, mientras que ν_G tiene tendencia a aumentar con el aumento de la temperatura de carbonización. Por lo tanto, I_V/I_G y ν_G presentan una correlación inversa. Entonces, se piensa que el valor como un índice que indica la relación entre el tamaño de cristalita de la fibra de carbono y las estructuras conjugadas de electrones n se obtiene por multiplicación de I_V/I_G o ν_G por un coeficiente apropiado para calcular una suma. La fórmula (4) es la que expresa la característica de la estructura de la fibra de carbono de acuerdo con la presente invención como una fórmula experimental. La expresión para las fibras convencionales en forma de la fórmula (4) es $1.600 \leq \nu_G + 17 (I_V/I_G) \leq 1.604$. Más específicamente, la fibra de carbono de acuerdo con la presente invención se produce a la temperatura de carbonización representada por las fórmulas (1) a (3) y tiene una estructura que satisface la relación de la fórmula (4). En caso de que el parámetro sea inferior a 1,605, el grado de la fibra de carbono obtenida solo es comparable a los grados de las fibras convencionales, mientras que el parámetro puede sobrepasar 1,610, aunque industrialmente alcanza el límite superior. Más específicamente, el parámetro es 1,607 o superior. El uso de la fibra precursora obtenida de acuerdo con la presente invención permite controlar el parámetro dentro del intervalo, lo que permite mejorar el grado de la fibra de carbono.

[0086] A continuación, se describirá el parámetro de forma de Weibull m de la resistencia a la tracción de las fibras individuales de la fibra de carbono. El parámetro m se refiere a una característica como un índice que indica la sensibilidad a los defectos y un valor elevado de m indica que la fibra de carbono es más insensible. Los materiales metálicos tienen un parámetro de forma de Weibull m de aproximadamente 20, en el caso de materiales de módulo mayor es más probable que la concentración de esfuerzos tenga lugar en los extremos de los defectos y los haces de fibras de carbono convencionales tienen un parámetro de forma de Weibull m de aproximadamente 5. Entre las fibras de carbono, las fibras de carbono a base de brea con un módulo bajo de aproximadamente 41 GPa tienen un parámetro de forma de Weibull m de aproximadamente 7,9, mientras que las fibras de carbono a base de brea con un módulo alto de 940 GPa tienen un parámetro de forma de Weibull m de aproximadamente 4,2. Por lo tanto, un módulo mayor resulta en un m menor. Además, el parámetro de forma de Weibull m también es una característica que indica el tamaño de los defectos y su densidad numérica y aumenta a medida que el tamaño de los defectos y

su densidad numérica son más uniformes. Por ejemplo, m aumenta incluso en el caso de fibras de carbono que contienen gran número de defectos y de fractura constante en un nivel de baja resistencia en la dirección longitudinal de las fibras de carbono e incluso con independencia de qué fibra individual se tome. La resistencia a la tracción de la fibra de carbono se ve afectada en gran medida por el valor de la tenacidad a la fractura y los tamaños de los defectos. Dado que las fibras de carbono de alta intensidad incluyen una pequeña cantidad de pequeños defectos, es menos probable que el tamaño y la forma de los defectos sean uniformes entre las fibras individuales. Por consiguiente, m tiende a aumentar relativamente. Ha de señalarse que la fibra de carbono de acuerdo con la presente invención está formada típicamente como un haz de fibras y, como se describirá más adelante, se muestrean fibras individuales para llevar a cabo un ensayo de tracción de fibras individuales.

[0087] La fibra de carbono de acuerdo con la presente invención satisface la fórmula siguiente cuando L_c se encuentra dentro del intervalo de 1,8 a 2,6.

$$50L_c + 210 \leq Y_M \leq 50L_c + 270 \quad (5)$$

Convencionalmente, las fibras de carbono usadas satisfacen generalmente la relación $50L_c + 150 \leq Y_M \leq 50L_c + 210$ para L_c en el intervalo de 1,8 a 2,6. Con el fin de promover la orientación de los cristales con el uso de fibras precursoras de fibras convencionales de tal modo que se obtengan fibras de carbono que satisfagan las relación $50L_c + 210 \leq Y_M \leq 50L_c + 270$ para L_c en el intervalo de 1,8 a 2,6, el tratamiento térmico en el proceso de oxidación-carbonización debe llevarse a cabo a una tensión mayor. Sin embargo, el tratamiento térmico llevado a cabo con una tensión tal causa la generación de pelusa, lo que resulta en la necesidad de eliminar frecuentemente la pelusa enrollada alrededor del rodillo. Además, los tamaños de los defectos y la distribución de su densidad numérica aumentan, mientras que m disminuye. En contraste, la fibra precursora de fibras de carbono obtenida de acuerdo con la presente invención tiene una larga serie de cadenas moleculares y es homogénea, lo que, por lo tanto, permite obtener una fibra homogénea carbonizada preliminarmente para un tratamiento de carbonización llevado a cabo a tensiones mayores y, por lo tanto, permite producir una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención.

[0088] La fibra de carbono de acuerdo con la presente invención tiene un m , medido por el procedimiento que se describe más adelante, de 6 o superior, preferentemente de 6,1 o superior y con mayor preferencia de 7 o superior. En caso de un m inferior a 6, se aumenta la generación de pelusa en el uso como material compuesto. Aunque m es preferentemente mayor, es difícil conseguir un m de 10 o superior. Con el fin de aumentar m , es importante usar una fibra precursora homogénea con poca variación entre las fibras individuales. Además, con el fin de no disminuir el parámetro de forma de Weibull m de la fibra sometida a cada etapa del proceso de oxidación-carbonización para la producción de una fibra de carbono, es importante establecer una relación de estirado que tenga un margen suficiente con respecto a la relación de estirado limitada, de tal modo que no se genere pelusa en cada etapa de la oxidación-carbonización. Cuando se establece una relación de estirado baja para no disminuir el parámetro de forma de Weibull m , en algunos casos no se requiere el Y_M requerido y, por lo tanto, es necesario preparar una serie más larga de cadenas moleculares para la fibra precursora, de modo que pueda establecerse una mayor relación de estirado hasta la fractura en el proceso de oxidación-carbonización.

[0089] La resistencia a la tracción de las fibras individuales se obtiene de acuerdo con la norma JIS R7606 (2000) de la manera siguiente. Primeramente, un haz de fibras de carbono de 20 cm de longitud se divide en cuatro haces, de modo que el número de fibras individuales en cada haz sea de $25 \pm 5\%$ con respecto al haz de fibras precursoras y se muestrean 100 fibras individuales al azar de cada uno de los cuatro haces divididos. Las fibras individuales muestreadas se fijan en una placa perforada mediante un adhesivo. La placa con las fibras individuales fijadas se acopla a un aparato de ensayo de tracción, el papel de la superficie lateral se corta y se lleva a cabo un ensayo de tracción con una longitud de muestra de 25 mm y una velocidad de tracción de 1 mm/min. En todas las etapas, como en el muestreo, la fijación sobre la placa y el acoplamiento al aparato de ensayo, las fibras individuales pueden fracturarse antes del ensayo de tracción en el aparato. Por lo tanto, para evitar una eliminación selectiva de las fibras débiles, el lote se somete de nuevo al ensayo de tracción si se produce fractura. El área de la sección transversal de la fibra se calcula como un área de sección transversal media a partir de la finura y la densidad medidas de acuerdo con un procedimiento descrito más adelante. La resistencia a la tracción de las fibras individuales así obtenida se usa para obtener una gráfica de Weibull a partir del doble logaritmo del logaritmo de la resistencia y una función $1/(1-F)$ de probabilidad de fractura F , y el parámetro de forma de Weibull se calcula a partir de la pendiente de la gráfica.

[0090] El segundo parámetro de forma de Weibull m'' en la presente invención se define como un parámetro de forma de Weibull obtenido por aproximación lineal en el intervalo de 0,3 a 1 para la probabilidad de fractura F . El segundo parámetro de forma de Weibull m'' es preferentemente 5,7 o superior. Mientras que el parámetro m anteriormente descrito se obtiene a partir de una gráfica de Weibull por aproximación lineal, la gráfica de Weibull para las fibras de carbono resulta ser frecuentemente curva. El material en el lado de menor intensidad que el punto de doblado contiene gran cantidad de defectos y tiene con frecuencia un mayor parámetro de forma de Weibull, mientras que el material en el lado de mayor intensidad que el punto de doblado tiene con frecuencia un menor

parámetro de forma de Weibull. Mientras que al observar el fracturado en un material compuesto se encuentra que la fractura de fibras individuales ocasiona una concentración de esfuerzos en la proximidad de la fractura que induce fácilmente la fractura de las fibras individuales adyacentes, la fractura de una fibra individual no conduce a la fractura de todo el material compuesto y el material compuesto se fractura frecuentemente cuando se producen fracturas de fibras individuales en aproximadamente del 10 al 30% del número total de fibras individuales. Por consiguiente, el parámetro de forma de Weibull para el lado de menor intensidad que el punto de doblado puede tener probablemente menos influencia en la resistencia del material compuesto y, así, el parámetro de forma de Weibull para el lado de mayor intensidad que el punto de doblado es más importante. Mientras que el punto de doblado varía con la probabilidad de fractura en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 0,6, el parámetro de forma de Weibull obtenido para una probabilidad de fractura F en el intervalo de 0,3 a 1 no es muy diferente en el valor del parámetro de forma de Weibull, lo que evita cualquier significado técnico erróneo. El parámetro m'' puede controlarse de igual manera que m y m'' puede aumentarse mediante el aumento del parámetro de forma de Weibull para el lado de menor intensidad que el punto de doblado, es decir, mediante adaptación del parámetro de forma de Weibull de modo que proporcione defectos de tamaños uniformes y grandes. Un m'' de 5,7 o superior se consigue con el uso de una fibra precursora homogénea, que hace que los defectos se reduzcan lo más posible, y con una larga serie de cadenas moleculares. Un m'' inferior a 5,7 puede resultar en un aumento del coeficiente de variación (valor CV) de la resistencia a la tracción en el CFRP obtenido.

[0091] En la presente invención, el cuadrado del coeficiente de correlación de una gráfica de Weibull sometida a aproximación lineal se define como R^2 en el ensayo de tracción de las fibras individuales. Preferentemente, R^2 en la presente invención es de 0,98 a 1 y con mayor preferencia de 0,99 a 1. En la gráfica con 1-F (F : probabilidad de fractura) en el eje x y S (el producto de los esfuerzos de carga) en el eje y , el valor máximo de S está fuertemente correlacionado con la resistencia a la tracción del CFRP unidireccional. Mientras que la gráfica para S en el caso ideal tiene puntos de inflexión convexa hacia arriba que forman una curva, en el caso de un alto grado de flexión se forma una curva con múltiples puntos de inflexión, de este modo, el mínimo valor de S es pequeño para la resistencia a la tracción media de las fibras individuales, lo que con frecuencia resulta en la incapacidad de poner de manifiesto de manera efectiva las propiedades dinámicas. Se asume para S que las otras fibras soportan una parte igual del esfuerzo para una fibra individual fracturada y que la concentración de esfuerzos se produce alrededor de la fibra individual fracturada. Sin embargo, S es efectivo como un índice que indica indirectamente las propiedades del material compuesto. R^2 indica el grado de flexión de una gráfica de Weibull y la gráfica de Weibull muestra un grado de flexión mayor con una disminución del coeficiente de correlación. En caso de un R^2 inferior a 0,98, existe una tendencia a la necesidad de mejorar el valor medio de las propiedades dinámicas de la fibra de carbono con el fin de satisfacer las propiedades dinámicas del material compuesto unidireccional. El cuadrado del coeficiente de correlación R^2 puede aproximarse a 1 mediante la reducción de grandes defectos distintos de los defectos distribuidos en la fibra de carbono. Los grandes defectos se forman por fusión durante la producción de la fibra precursora, contaminantes en la disolución del polímero material de partida, coloración durante el proceso, etc., y es preferible reducir dichos defectos. Ha de señalarse que los microdefectos y macrodefectos, determinados a partir de los tamaños de los puntos de inicio de las fracturas en la sección transversal de una fractura en el ensayo de tracción a través de la observación de los puntos de inicio con un microscopio electrónico, no pueden clasificarse como de mayor intensidad o menor intensidad en cuanto a la resistencia a la tracción de las fibras individuales y, por lo tanto, es menos probable que estén relacionados con el cuadrado del coeficiente de correlación R^2 .

[0092] Además, la fibra de carbono de acuerdo con la presente invención tiene un módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina TS de 6 a 9 GPa. Las fibras de carbono convencionales tienen un tamaño de cristalita y un módulo de tracción que satisfacen la fórmula (5) y, en el caso de un m de 6 o superior, TS es inferior a 6 GPa. Incluso cuando la fibra de carbono se usa para los objetivos de resistencia a la tracción y resistencia al impacto, no se ha conseguido ningún efecto notable en la reducción del peso de un material estructural. Con el fin de satisfacer las demandas actuales en este campo, TS es preferentemente de 6 GPa o superior, con mayor preferencia de 6,5 GPa o superior y aún con mayor preferencia de 7 GPa o superior.

[0093] La fibra de carbono de acuerdo con la presente invención tiene un tamaño de cristalita L_c de 1,5 a 2,6 nm. Cuando el L_c de la fibra de carbono es inferior a 1,5 nm, la resistencia a la tracción es baja; cuando L_c es inferior a 1,8 nm, la cristalinidad es baja y el YM es bajo; cuando L_c es superior a 2,6 nm, la resistencia a la compresión es baja. En cada caso, el equilibrio entre el módulo de tracción y la resistencia a la compresión puede ser escaso como componente estructural. Con el fin de mejorar el equilibrio, L_c es preferentemente de 1,8 a 2,6 nm y con mayor preferencia de 2 a 2,4 nm. El L_c de la fibra de carbono puede controlarse por la temperatura de carbonización y el aumento de la temperatura de carbonización aumenta el L_c .

[0094] La fibra de carbono de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente un diámetro medio de las fibras individuales de 2 a 7 μm y con mayor preferencia de 5 a 7 μm . Cuanto menor es el diámetro medio de las fibras individuales, mayor es el potencial de la resistencia a la tracción media. Sin embargo, un diámetro medio de las fibras individuales inferior a 5 μm conduce a un aumento en el área superficial con respecto al volumen y es probable que se produzcan defectos en el proceso después de la formación de la fibra, lo que puede rebajar fácilmente el parámetro de forma de Weibull. Alternativamente, cuando el diámetro medio de las fibras individuales

es superior a 7 μm , el tratamiento de oxidación es insuficiente dentro de las fibras individuales y, por lo tanto, es menos probable que se mejore el YM.

5 **[0095]** Además, en la fibra de carbono de acuerdo con la presente invención, el número de fibras individuales que constituye un haz de fibras es preferentemente de 12.000 a 48.000 y con mayor preferencia de 24.000 a 48.000. Mientras que un menor número de fibras individuales tiene el efecto de facilitar los tratamientos uniformes de procesamiento de alto nivel como la implantación iónica y el procesamiento de plasma, el uso como un material estructural de gran tamaño puede resultar en un aumento del número de fibras usado y en una disminución de la eficiencia de producción. Mientras el número de fibras individuales sea de 12.000 o superior, se consigue una
10 eficiencia de producción suficiente en muchos casos. Alternativamente, un número de fibras individuales superior a 48.000 puede conducir a un tratamiento no homogéneo en el proceso de oxidación-carbonización, lo que resulta en una disminución de m.

15 **[0096]** Además, se describirá un procedimiento para la producción de una fibra de carbono de acuerdo con la presente invención. La fibra de carbono puede producirse mediante la producción de una fibra oxidada y la oxidación y carbonización posterior de la fibra oxidada de acuerdo con un procedimiento según se describe a continuación.

20 **[0097]** Preferentemente, la temperatura de la carbonización preliminar es de 300 a 800°C. Además, es preferible establecer una velocidad de aumento de la temperatura en la carbonización preliminar de 500°C/minuto o inferior.

25 **[0098]** La relación de estirado para llevar a cabo la carbonización preliminar es de 1 a 1,3, preferentemente de 1,1 a 1,3 y con mayor preferencia de 1,1 a 1,2. Cuando la relación de estirado para llevar a cabo la carbonización preliminar desciende por debajo de 1, el grado de orientación de las fibras carbonizadas preliminarmente obtenidas es insuficiente y el módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina para las fibras de carbono disminuye. Alternativamente, cuando la relación de estirado para llevar a cabo la carbonización preliminar es superior a 1,3, la generación de pelusa o la rotura de fibras disminuyen la procesabilidad.

30 **[0099]** La temperatura de carbonización es de 1.000 a 2.000°C, preferentemente de 1.200 a 1.800°C y con mayor preferencia de 1.300 a 1.600°C. Mientras que el aumento de la temperatura de carbonización aumenta el módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina, la resistencia a la tracción alcanza el máximo a aproximadamente 1.500°C. Por lo tanto, la temperatura de carbonización ha de establecerse teniendo en cuenta el equilibrio entre ambos.

35 **[0100]** La relación de estirado para llevar a cabo la carbonización es de 0,96 a 1,05, preferentemente de 0,97 a 1,05 y con mayor preferencia de 0,98 a 1,03. Cuando la relación de estirado para llevar a cabo la carbonización desciende por debajo de 0,96, el grado de orientación y la densidad de la fibra de carbono obtenida son insuficientes, lo que resulta en una disminución del módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina. Alternativamente, cuando la relación de estirado para llevar a cabo la carbonización es superior a 1,05, la generación de pelusa o la rotura de fibras disminuyen la procesabilidad.
40

45 **[0101]** La fibra de carbono obtenida puede someterse a un tratamiento electrolítico para su modificación superficial. Como electrolito para usar en el tratamiento electrolítico puede usarse una disolución ácida, por ejemplo de ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico y un álcali como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de tetraetilamonio, carbonato de amonio y bicarbonato de amonio y sales de los mismos como disolución acuosa. En este caso, la cantidad de electrolito requerida para el tratamiento electrolítico puede seleccionarse apropiadamente dependiendo del grado de carbonización que ha de aplicarse a la fibra de carbono.

50 **[0102]** El tratamiento electrolítico hace posible que sean apropiadas las propiedades de adhesión entre la fibra de carbono y una matriz, por consiguiente, en un material compuesto reforzado con fibra que haya de obtenerse. Específicamente, se solucionan los problemas siguientes: el problema de una rotura quebradiza del material compuesto causada por una adhesión demasiado fuerte, el problema de una disminución de la resistencia a la tracción en la dirección de la fibra o el problema de, a pesar de la alta resistencia a la tracción en la dirección de la fibra, unas propiedades de adhesión inferiores con resina que resultan en que no se desarrollen las propiedades de
55 resistencia en la dirección perpendicular a la fibra. El material compuesto reforzado con fibra que ha de obtenerse mediante el tratamiento electrolítico se adapta para desarrollar propiedades de resistencia con un buen equilibrio entre la dirección de la fibra y la dirección perpendicular a la fibra.

60 **[0103]** Después del tratamiento electrolítico, también puede llevarse a cabo un tratamiento de dimensionamiento para conferir una unidad de haz a la fibra de carbono. Como agente de dimensionamiento, es posible seleccionar apropiadamente un agente de dimensionamiento compatible con una resina matriz, etc., dependiendo del tipo de resina que ha de usarse.

[0104] La fibra de carbono obtenida de acuerdo con la presente invención puede someterse a diversos procedimientos de moldeo, por ejemplo, moldeo en autoclave como preimpregnado, moldeo por transferencia de resina como premolde, por ejemplo como telas tejidas, y moldeo por enrollado de filamentos. Estos artículos moldeados se usan preferentemente como componentes de aviones, componentes de contenedores presurizados, componentes de automóviles o componentes de artículos deportivos como cañas de pescar o palos de golf.

Ejemplos:

[0105] La presente invención se describirá específicamente con más detalle a continuación con referencia a los ejemplos. Se describirán los procedimientos para la medición de las diversas propiedades usadas en los ejemplos.

<Diversos tipos de peso molecular: M_{Z+1} , M_Z , M_W , M_n >

[0106] Un polímero para medir se disuelve en dimetilformamida (se le añade bromuro de litio 0,01 N), de modo que la concentración es del 0,1% en peso, para obtener una disolución de ensayo. En el caso de la medición de una fibra precursora, dicha fibra precursora se disuelve en un disolvente para obtener la disolución de ensayo. Sin embargo, la fibra precursora es menos propensa a la disolución ya que está muy orientada y presenta gran densidad y, dado que el tiempo de disolución es largo y la temperatura de disolución es mayor, se tiende a medir un peso molecular menor para dicha fibra precursora. Por lo tanto, la fibra precursora se sometió a molienda fina y se disolvió durante un día en un disolvente de temperatura ajustada a 40°C, mientras se agitaba con un agitador. Para la disolución de ensayo obtenida se obtuvo una curva de distribución de pesos moleculares a partir de una curva de GPC medida en las condiciones siguientes mediante un dispositivo de GPC y se calcularon M_{Z+1} , M_Z , M_W y M_n .

- Columna: columna de tipo de disolvente orgánico polar para GPC
- Tasa de flujo: 0,5 ml/min
- Temperatura: 75°C
- Filtración de la muestra: filtro de membrana (0,45 μ m de corte)
- Cantidad inyectada: 200 μ l
- Detector: refractómetro diferencial

Se construyó una curva de calibración del tiempo de elución frente al peso molecular con el uso de al menos seis tipos de poliestireno de distribución única de diferentes pesos moleculares, cuyos pesos moleculares eran conocidos y se determinó un peso molecular con respecto a poliestireno correspondiente al tiempo de elución en la curva de calibración, con lo que se obtuvo el M_W .

[0107] En los ejemplos se usaron, respectivamente, un dispositivo CLASS-LC2010 producido por Shimadzu Corp. para GPC, una columna TSK-GEL- α -M(x2) producida por Tosoh Corp. y una columna de guardia TSK- α producida por Tosoh Corp., dimetilformamida y bromuro de litio producidos por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., un filtro de membrana FHLP de 0,45 μ m producido por Millipore Corp., un refractómetro diferencial RID-10AV producido por Shimadzu Corp. y poliestirenos de pesos moleculares 184.000, 427.000, 791.000, 1.300.000, 1.810.000 y 4.210.000 como los poliestirenos de distribución única para preparar la curva de calibración.

<Viscosidad de la disolución de hilado>

[0108] Se usó un viscosímetro del tipo B8L producido por Tokyo Keiki Inc. como viscosímetro del tipo B para medir la viscosidad de la disolución de hilado a una temperatura de 45°C en cada caso, de tal modo que la viscosidad de la disolución de hilado en el intervalo de 0 a 100 Pa.s se mide a una velocidad de rotación de 6 rpm con un rotor n°4 y la viscosidad en el intervalo de 100 a 1.000 Pa.s se mide a una velocidad de rotación de 0,6 rpm.

<Grado de orientación de las cristalitas de la fibra precursora y la fibra oxidada>

[0109] El grado de orientación de las cristalitas en la dirección del eje de la fibra se midió de la manera siguiente. Se cortó un haz de fibras en una longitud de 40 mm, se pesaron exactamente y se muestrearon 20 mg del haz de fibras que se alinearon de modo que las fibras de muestra fueran exactamente paralelas y después se usó una plantilla de ajuste de muestras para preparar un haz de fibras de muestra con un ancho de 1 mm y un grosor uniforme. El haz de fibras de muestra se impregnó con una disolución diluida de colodión para fijar el haz de fibras para no romper su forma y después se fijó en un portamuestras para la medición por difracción de rayos X de gran ángulo. Con el uso de radiación de Cu-K α , monocromática por el paso a través de un filtro de Ni, como fuente de rayos X, el grado de orientación de las cristalitas (%) se obtuvo mediante la siguiente fórmula, a partir del semiancho (H°) de un perfil extendido en la dirección meridional que incluye la intensidad de difracción máxima observada en la proximidad de $2\theta = 17^\circ$.

[0110]

Grado de orientación de las cristalitas (%) = $[(180 - H) / 180] \times 100$

5 Ha de señalarse que como difractor de rayos X de gran ángulo mencionado anteriormente se usó un aparato XRD-6100 producido por Shimadzu Corp.

<Finura de las fibras individuales de la fibra precursora>

[0111]

10 Un rollo de fibras compuesto de 6.000 fibras individuales se enrolló 10 veces alrededor de un marco metálico con una circunferencia de 1 m y después se midió el peso de la fibra enrollada para calcular el peso por 10.000 m, con lo que se obtuvo la finura de las fibras individuales.

<Relación de estirado de oxidación limitada>

[0112]

15 La fibra precursora obtenida se introdujo en un equipo de circulación de aire caliente con una temperatura de la atmósfera mantenida a 240°C y una longitud de 7,5 m. Se dispusieron rodillos para la alimentación y el enrollamiento de la fibra precursora por delante y por detrás del equipo y la relación de estirado se midió mediante variación de la velocidad del rodillo de alimentación mientras se mantenía la velocidad del rodillo de enrollado a 2,5 m/min. La velocidad del rodillo se varió en 0,1 con respecto a la relación de estirado y para cada
20 velocidad se contó el número de formaciones de pelusa en 3 minutos a partir de 9 minutos después del cambio de velocidad. La producción de 10 formaciones de pelusa por metro o más, 10 o más fibras parcialmente rotas o la rotura de todo el haz de fibras se consideró por encima de la relación de estirado de oxidación limitada y la relación obtenida por sustracción de 0,1 de la relación de estirado al producirse pelusa o rotura de fibras se definió como la
25 relación de estirado de oxidación limitada.

<Resistencia a la tracción y módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina>

[0113]

30 La resistencia a la tracción y el módulo de tracción del haz de fibras se determinan de acuerdo con la norma JIS R7608 (2007) "Test Method of Resin Impregnated Strand of Carbon Fiber". La hebra impregnada de resina de la fibra de carbono por medir se preparó por impregnación de fibra de carbono o fibra grafitizada con metil-3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilo (100 partes en peso) / trifluoruro de boro-monoetilamina (3 partes en peso) / acetona (4 partes en peso) y curado a una temperatura de 130°C durante 30 minutos. Además, el número de fibras de carbono como hebra impregnada de resina por medir es de 6 y el valor medio de los resultados de medición respectivos se toma como la resistencia a la tracción. En los ejemplos, como metil-3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilo se usó "Bakelite" (marca comercial registrada) ERL4221, producida por Union Carbide Corp.
35

< Parámetros de forma de Weibull m, m" y cuadrado del coeficiente de correlación R² de la resistencia a la tracción de las fibras individuales de la fibra de carbono>

[0114]

40 La resistencia de las fibras individuales de la fibra de carbono se obtuvo de acuerdo con la norma JIS R7606 (2000) de la manera siguiente. Primeramente, un haz de fibras precursoras de 20 cm de longitud se dividió en cuatro haces de modo que el número de fibras individuales en cada haz fuera de 25 ± 5% con respecto al haz de fibras precursoras y se muestrearon 100 fibras individuales al azar de cada uno de los cuatro haces divididos. Las
45 fibras individuales muestreadas se fijaron en una placa perforada mediante un adhesivo. La placa con las fibras individuales fijadas se acopló a un aparato de ensayo de tracción y se llevó a cabo un ensayo de tracción en las condiciones de una longitud de muestra de 25 mm y una velocidad de tracción de 5 mm/min. El parámetro de forma de Weibull se obtuvo de acuerdo con la definición de la fórmula siguiente.

[0115]

$$\ln\ln\{1/(1-F)\} = m \ln\sigma + C$$

50 El símbolo F indica la probabilidad de fractura, que se obtuvo por un procedimiento de distribución acumulativa para una muestra deseada. Los símbolos σ , m y C indican la resistencia a la tensión de las fibras individuales (MPa), el
55 parámetro de forma de Weibull y un número constante, respectivamente. Se obtuvo una gráfica de Weibull para $\ln\ln\{1/(1-F)\}$ y $\ln\sigma$ y se sometió a una aproximación de primer orden para obtener m a partir de la pendiente. La función de correlación para el m obtenido a partir de la pendiente se denomina R. Además, $\ln\ln\{1/(1-F)\}$ y $\ln\sigma$, se sometieron a una aproximación de primer orden en el intervalo de F de 0,3 a 1 para obtener m" a partir de la
60 pendiente.

[0116]

La sección transversal de las fibras individuales se obtuvo de acuerdo con la norma JIS R7607 (2000) mediante la división, para el haz de fibras por medir, del peso (g/m) por unidad de longitud entre la densidad (g/m³) y además entre el número de fibras individuales.

<Parámetro de forma de Weibull $m(P)$ de la resistencia a la tracción de las fibras individuales de la fibra precursora>

[0117] El parámetro de forma de Weibull $m(P)$ se obtuvo de la misma manera que para la fibra de carbono, excepto porque la velocidad de tracción establecida fue de 5 mm/min.

5

<Tamaño de cristalita de la fibra de carbono>

[0118] Las fibras de carbono por medir se alinearon unidireccionalmente y se fijaron mediante una disolución alcohólica de colodión para preparar un prisma cuadrado como muestra de medición con una altura de 4 cm y una longitud de cada lado de 1 mm. La medición de la muestra de medición preparada se llevó a cabo con un difractor de rayos X de gran ángulo en las condiciones siguientes.

10

[0119]

- Fuente de rayos X: radiación Cu-K α (tensión del tubo 40 kV, corriente del tubo 30 mA)
- Detector: goniómetro + monocromómetro + contador de centelleo
- Intervalo de barrido: $2\theta = 10^\circ$ a 40°
- Modo de barrido: barrido por pasos, intervalo de paso $0,02^\circ$, tiempo de conteo 2 segundos.

15

[0120] En el patrón de difracción obtenido se obtuvo un semiancho del pico aparecido en la proximidad de $2\theta = 25^\circ$ a 26° y a partir de este valor se calculó el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer siguiente:

20

[0121]

$$\text{Tamaño de cristalita (nm)} = K\lambda/\beta_0\cos\theta_B$$

25 en que

- K: 1,0
- λ : 0,15418 nm (longitud de onda de los rayos X)
- β_0 : $(\beta_E^2 - \beta_1^2)^{1/2}$
- β_E : semiancho aparente (valor medido) en rad, β_1 : $1,046 \times 10^{-2}$ rad
- θ_B : ángulo de difracción de Bragg

30

[0122] Ha de señalarse que como el difractor de rayos X de gran ángulo anteriormente mencionado se usó un aparato XRD-6100 producido por Shimadzu Corp.

35

<Diámetros medios de las fibras individuales de la fibra precursora y la fibra de carbono>

[0123] Para un haz de fibras precursoras o un haz de fibras de carbono por medir se obtienen el peso A_f (g/m) por unidad de longitud y la gravedad específica B_f (g/cm³). Siendo C_f el número de fibras individuales en el haz de fibras por medir, el diámetro medio de las fibras individuales (μm) de las fibras se calculó a partir de la ecuación siguiente. La gravedad específica se obtuvo por el procedimiento de Arquímedes, en el que para la medición de la fibra de carbono se usó *o*-diclorobenceno, mientras que para la medición de la fibra precursora se usó etanol.

40

[0124]

$$\text{Diámetro medio de las fibras individuales de la fibra de carbono } (\mu\text{m}) = ((A_f/B_f/C_f) / \pi)^{1/2} \times 2 \times 10^3$$

45

<Espectroscopía de Raman para la fibra de carbono>

[0125] El sistema de medición y las condiciones de medición fueron las siguientes.

50

- Sistema de medición: microsonda Ramaonor T-64000 (modo microscópico) producida por Jobin Yvon
- Lente del objetivo: x100
- Diámetro del haz de rayos: 1 μm
- Tipo de láser: Ar⁺ (longitud de onda de excitación: 514,5 nm)
- Potencia del láser: 1 mW
- Configuración: monocromador triple de 640 mm
- Red de difracción: 600 gr/mm (producida por un espectrógrafo)
- Dispersión: única, 21 A/mm
- Rendija: 100 μm
- Detector CCD (producido por Jobin Yvon, 1024 x 256).

55

60

En la medición, la luz láser se recogió sobre la superficie de la fibra de carbono y el plano de polarización se alineó con el eje de la fibra. Para cada muestra se usó un tipo diferente de fibra individual, para llevar a cabo la medición con $n = 6$. El promedio de las mediciones se usó para la comparación y el análisis de los espectros. El espectro de Raman se obtiene como resultado de una corrección de referencia llevada a cabo por aproximación lineal entre 900

cm⁻¹ y 2.000 cm⁻¹. Cada una de las bandas de intensidad Raman se calculó estimando un punto máximo local y un punto mínimo local con la aplicación de la aproximación de mínimos cuadrados mediante una función cuadrática a 40 puntos de datos a aproximadamente 1.360 cm⁻¹, 1.480 cm⁻¹ y 1.600 cm⁻¹. El eje del número de onda se calibró para que una línea de emisión de luz de 546,1 nm, como una línea de emisión de una lámpara de vapor de mercurio a baja presión, correspondiera a 1.122,7 cm⁻¹.

[Ejemplo comparativo 1]

[0126] Se disolvieron homogéneamente 100 partes en peso de AN, 1 parte en peso de ácido itacónico, 4 partes en peso de AIBN como iniciador de radicales y 0,1 partes en peso de octilmercaptano como agente de transferencia de cadenas en 370 partes en peso de dimetilsulfóxido y se pusieron en un reactor equipado con un tubo de reflujo y una paleta de agitación. Después de enriquecer el espacio en el reactor con nitrógeno hasta una concentración de oxígeno de 1.000 ppm, se aplicó un tratamiento térmico en las condiciones siguientes (denominadas condiciones de polimerización A) y en agitación, para llevar a cabo la polimerización por un procedimiento de polimerización en disolución, con lo que se obtuvo una disolución de un polímero a base de PAN.

- (1) Calentamiento de 30°C a 60°C (velocidad de calentamiento 10°C/hora)
- (2) Mantenimiento a una temperatura de 60°C durante 4 horas
- (3) Calentamiento de 60° a 80°C (velocidad de calentamiento 10°C/hora)
- (4) Mantenimiento a una temperatura de 80°C durante 6 horas

Después de haber preparado la disolución del polímero a base de PAN obtenida para tener una concentración de polímero del 20% en peso, se sometió a un flujo de amoníaco gaseoso hasta que el pH fue de 8,5 para introducir un grupo amonio en el polímero a la vez que neutralizar el ácido itacónico, con lo que se obtuvo una disolución de hilado. El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 400.000, un M_z/M_w de 1,8 y un M_{z+1}/M_w de 3,0 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 50 Pa.s. La disolución de hilado obtenida se hizo pasar a través de un filtro con una precisión de filtración de 10 µm, después se extruyó una vez en el aire a una temperatura de 40°C mediante una hilera con 3.000 orificios y un diámetro de orificio de 0,12 mm, pasando a través de un espacio de aproximadamente 2 mm, y a continuación se llevó a cabo el hilado con una relación de estiramiento en el hilado de 4, mediante un procedimiento de hilado en seco-húmedo que implica la introducción en un baño de coagulación compuesto de una disolución de dimetilsulfóxido al 20% a una temperatura controlada de 3°C, con lo que se obtuvieron las fibras con capacidad de hinchamiento. Las fibras con capacidad de hinchamiento obtenidas se lavaron con agua y se sometieron a una primera etapa de estirado en un baño a una tensión de 2,2 mN/dtex. La temperatura del baño fue de 65°C y la relación de estirado fue de 2,7. A las fibras sometidas a la primera etapa de estirado se les aplicó un agente lubricante de silicona a base de silicona modificada con grupos amino, se usó un rodillo calentado a una temperatura de 165°C para llevar a cabo un tratamiento térmico en seco durante 30 segundos y después se llevó a cabo una segunda etapa de estirado en vapor a presión con una tensión de 5,3 mN/dtex para obtener una fibra precursora de fibras de carbono. En la segunda etapa de estirado, se estableció una presión del vapor a presión de 4,0 MPa y una relación de estirado de 5,2. El parámetro de forma de Weibull m(P) de la fibra precursora obtenida fue de 10, el coeficiente de variación (CV) de la resistencia de las fibras individuales fue del 12% y el coeficiente de variación (CV) de la elongación de las fibras individuales fue del 7%.

[Ejemplo comparativo 2]

[0127] Se obtuvo una fibra precursora de fibras de carbono de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la relación de estiramiento en el hilado se cambió a 5, en la segunda etapa de estirado se cambió el vapor por calor seco y la segunda relación de estirado se cambió a 3,0.

[Ejemplo 1]

[0128] Se mezclaron 100 partes en peso de AN, 1 parte en peso de ácido itacónico y 130 partes en peso de dimetilsulfóxido y se pusieron en un reactor equipado con un tubo de reflujo y una paleta de agitación. Después de enriquecer el espacio en el reactor con nitrógeno hasta una concentración de oxígeno de 100 ppm, se añadieron 0,002 partes en peso de 2,2'-azobisisobutilonitrilo (AIBN) como iniciador de radicales y se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones siguientes (denominadas condiciones de polimerización B) y en agitación.

- Mantenimiento a una temperatura de 65°C durante 2 horas
- Enfriamiento de 65°C a 30°C (velocidad de enfriamiento 120°/hora)

A continuación, se pesaron 240 partes en peso de dimetilsulfóxido, 0,4 partes en peso de AIBN como iniciador de la polimerización y 0,1 partes en peso de octilmercaptano como agente de transferencia de cadenas y se introdujeron en el reactor y, además, se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones de polimerización A del ejemplo comparativo 1 y en agitación para polimerizar el monómero restante sin reaccionar por un procedimiento de polimerización en disolución, con lo que se obtuvo una disolución de un polímero a base de PAN.

[0129] Después de haber usado y preparado la disolución del polímero a base de PAN obtenida para tener una concentración de polímero del 20% en peso, se sometió a un flujo de amoníaco gaseoso hasta que el pH fue de 8,5 para introducir un grupo amonio en el polímero a base de PAN a la vez que neutralizar el ácido itacónico, con lo que se obtuvo una disolución de hilado. El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 480.000, un M_z/M_w de 5,7 y un M_{z+1}/M_w de 14 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 45 Pa.s. El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución de hilado obtenida según se describe anteriormente. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y en la etapa de hilado pudo llevarse a cabo un muestreo de manera estable. Mientras que el M_z/M_w de la fibra precursora disminuyó en comparación con el M_z/M_w de la disolución de hilado, todavía se mantuvo el valor más alto en comparación con el ejemplo comparativo 1, lo que resultó en un aumento de la relación de estirado de oxidación limitada.

[Ejemplo 2]

[0130] El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la relación de estiramiento en el hilado se cambió a 12, en la segunda etapa de estiramiento se cambió el vapor por calor seco y la segunda relación de estiramiento se cambió a 1,1. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y en la etapa de hilado pudo llevarse a cabo un muestreo de manera estable. La reducción de la relación de estiramiento en el hilado mantuvo el M_z/M_w de la fibra precursora ligeramente disminuido en comparación con el M_z/M_w de la disolución de hilado, lo que resultó en una alta relación de estirado de oxidación limitada.

[Ejemplo 3]

[0131] El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque la relación de estirado después del secado se cambió a 2,0. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y en la etapa de hilado pudo llevarse a cabo un muestreo de manera estable. Mientras que el M_z/M_w de la fibra precursora disminuyó más que en el ejemplo 2, todavía se mantuvo un valor alto, lo que resultó en una alta relación de estirado de oxidación limitada.

[Ejemplo 4]

[0132] Se obtuvo una disolución de hilado de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la primera adición de AIBN se cambió a 0,001 partes en peso, el espacio en el reactor se enriqueció con nitrógeno hasta una concentración de oxígeno de 1.000 ppm y las condiciones de polimerización A se cambiaron por las condiciones de polimerización C.

- (1) Mantenimiento a una temperatura de 70°C durante 4 horas
- (2) Enfriamiento de 70°C a 30°C (velocidad de enfriamiento 120°C/hora)

El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 340.000, un M_z/M_w de 2,7 y un M_{z+1}/M_w de 7,2 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 40 Pa.s. El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución de hilado obtenida según se describe anteriormente. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y en la etapa de hilado pudo llevarse a cabo un muestreo de manera estable. Mientras que el M_z/M_w de la fibra precursora disminuyó ligeramente en comparación con el M_z/M_w de la disolución de hilado, todavía se mantuvo el valor más alto en comparación con el ejemplo comparativo 1, lo que resultó en un aumento de la relación de estirado de oxidación limitada. El parámetro de forma de Weibull $m(P)$ de la fibra precursora obtenida fue de 13, el coeficiente de variación (CV) de la resistencia de las fibras individuales fue del 9% y el coeficiente de variación (CV) de la elongación de las fibras individuales fue del 7%.

[Ejemplo 5]

[0133] Se obtuvo una disolución de hilado de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque la primera adición de AIBN se cambió a 0,002 partes en peso y el tiempo de mantenimiento fue de 1,5 horas en las condiciones de polimerización C. El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 320.000, un M_z/M_w de 3,4 y un M_{z+1}/M_w de 12 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 35 Pa.s. El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución obtenida según se describe anteriormente. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y en la etapa de hilado pudo llevarse a cabo un muestreo de manera estable. Mientras que el M_z/M_w de la fibra precursora disminuyó ligeramente en comparación con el M_z/M_w de la disolución de hilado, todavía se mantuvo el valor más alto en comparación con el ejemplo comparativo 1, lo que resultó en un aumento de la relación de estirado de oxidación limitada.

[Ejemplo 6]

[0134] Se mezclaron 100 partes en peso de AN, 1 parte en peso de ácido itacónico y 360 partes en peso de dimetilsulfóxido y se pusieron en un reactor equipado con un tubo de reflujo y una paleta de agitación. Después de enriquecer el espacio en el reactor con nitrógeno hasta una concentración de oxígeno de 100 ppm, se añadieron 0,003 partes en peso de AIBN como iniciador de polimerización y se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones siguientes y en agitación.

(1) Mantenimiento a una temperatura de 60°C durante 3,5 horas

[0135] A continuación, se pesaron 10 partes en peso de dimetilsulfóxido, 0,4 partes en peso de AIBN como iniciador de polimerización y 0,1 partes en peso de octilmercaptano como agente de transferencia de cadenas y se introdujeron en el reactor y además, se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones siguientes y en agitación para polimerizar el monómero restante sin reaccionar por un procedimiento de polimerización en disolución, con lo que se obtuvo una disolución de un polímero a base de PAN.

(2) Mantenimiento a una temperatura de 60°C durante 4 horas

(3) Calentamiento de 60°C a 80°C (velocidad de calentamiento 10°C/hora)

(4) Mantenimiento a una temperatura de 80°C durante 6 horas.

[0136] Después de haber preparado la disolución del polímero a base de PAN obtenida para tener una concentración de polímero del 20% en peso, se sometió a un flujo de amoníaco gaseoso hasta que el pH fue de 8,5 para introducir un grupo amonio en el polímero a la vez que neutralizar el ácido itacónico, con lo que se obtuvo una disolución de hilado.

[0137] El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 400.000, un M_z/M_w de 5,2 y un M_{z+1}/M_w de 10 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 55 Pa.s. El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución de hilado obtenida según se describe anteriormente. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y en la etapa de hilado pudo llevarse a cabo un muestreo de manera estable. Mientras que el M_z/M_w de la fibra precursora disminuyó ligeramente en comparación con el M_z/M_w de la disolución de hilado, todavía se mantuvo el valor más alto, lo que resultó en un aumento de la relación de estirado de oxidación limitada.

[Ejemplo comparativo 3]

[0138] Se disolvieron homogéneamente 100 partes en peso de AN, 1 parte en peso de ácido itacónico y 0,2 partes en peso de AIBN como iniciador de radicales en 460 partes en peso de dimetilsulfóxido y se pusieron en un reactor equipado con un tubo de reflujo y una paleta de agitación. Después de enriquecer el espacio en el reactor con nitrógeno hasta una concentración de oxígeno de 1.000 ppm, se aplicó un tratamiento térmico en las condiciones de polimerización A descritas anteriormente y en agitación, para llevar a cabo la polimerización por un procedimiento de polimerización en disolución, con lo que se obtuvo una disolución de un polímero a base de PAN. Después de haber preparado la disolución del polímero a base de PAN obtenida para tener una concentración de polímero del 15% en peso, se sometió a un flujo de amoníaco gaseoso hasta que el pH fue de 8,5 para introducir un grupo amonio en el polímero a la vez que neutralizar el ácido itacónico, con lo que se obtuvo una disolución de hilado. El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 650.000, un M_z/M_w de 1,8 y un M_{z+1}/M_w de 3,0 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 95 Pa.s. El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución de hilado obtenida según se describe anteriormente. El M_z/M_w de la fibra precursora se mantuvo invariable en comparación con el M_z/M_w de la disolución de hilado, lo que resultó en una baja relación de estirado de oxidación limitada.

[Ejemplo comparativo 4]

[0139] El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución obtenida en el ejemplo comparativo 3. El M_z/M_w de la fibra precursora fue inferior y, por lo tanto, la relación de estirado de oxidación limitada fue inferior a la de los ejemplos 2 y 6.

[0140] Las condiciones experimentales en los ejemplos y en los ejemplos comparativos descritas anteriormente y las propiedades de las fibras precursoras obtenidas se resumen en la tabla 1.

[Ejemplo 8]

[0141] Se mezclaron 100 partes en peso de AN, 1 parte en peso de ácido itacónico y 230 partes en peso de dimetilsulfóxido y se pusieron en un reactor equipado con un tubo de reflujo y una paleta de agitación. Después de

enriquecer el espacio en el reactor con nitrógeno hasta una concentración de oxígeno de 1.000 ppm, se añadieron 0,002 partes en peso de AIBN como iniciador de polimerización y 0,01 partes en peso de octilmercaptano como agente de transferencia de cadenas y se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones de polimerización siguientes y en agitación.

- 5
- (1) Mantenimiento a una temperatura de 65°C durante 1 hora
 - (2) Enfriamiento de 65°C a 30°C (velocidad de enfriamiento 120°C/hora)

10 Después se pesaron 10 partes en peso de dimetilsulfóxido, 0,4 partes en peso de AIBN como iniciador de polimerización y 0,3 partes en peso de octilmercaptano como agente de transferencia de cadenas y se introdujeron en el reactor y, además, se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones de polimerización A del ejemplo comparativo 1 y en agitación para polimerizar el monómero restante sin reaccionar por un procedimiento de polimerización en disolución, con lo que se obtuvo una disolución de un polímero a base de PAN.

15 **[0142]** Después de haber preparado la disolución del polímero a base de PAN obtenida para tener una concentración de polímero del 27% en peso, se sometió a un flujo de amoníaco gaseoso hasta que el pH fue de 8,5 para introducir un grupo amonio en el polímero a la vez que neutralizar el ácido itacónico, con lo que se obtuvo una disolución de hilado. El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 200.000, un M_z/M_w de 3,3 y un M_{z+1}/M_w de 14 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 95 Pa.s. El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución obtenida según se describe anteriormente, la temperatura de hilado establecida fue de 80°C y las condiciones de preparación del hilo fueron las que se muestran en la tabla 1. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y una alta relación de estirado de oxidación limitada.

25 **[Ejemplo 9]**

[0143] Se mezclaron 100 partes en peso de AN, 1 parte en peso de ácido itacónico y 130 partes en peso de dimetilsulfóxido y se pusieron en un reactor equipado con un tubo de reflujo y una paleta de agitación. Después de enriquecer el espacio en el reactor con nitrógeno hasta una concentración de oxígeno de 100 ppm, se añadieron 0,002 partes en peso de 2,2'-azobisisobutilonitrilo (AIBN) como iniciador de radicales y se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones siguientes y en agitación.

- 35
- (1) Mantenimiento a una temperatura de 65°C durante 5 horas
 - (2) Enfriamiento de 65°C a 30°C (velocidad de enfriamiento 120°C/hora)

[0144] Después se pesaron 610 partes en peso de dimetilsulfóxido, 0,2 partes en peso de AIBN como iniciador de radicales y 0,01 partes en peso de octilmercaptano como agente de transferencia de cadenas y se introdujeron en el reactor y, además, se llevó a cabo un tratamiento térmico en las condiciones de polimerización A del ejemplo comparativo 1 y en agitación para polimerizar el monómero restante sin reaccionar por un procedimiento de polimerización en disolución, con lo que se obtuvo una disolución de un polímero a base de PAN.

[0145] Después de haber preparado la disolución del polímero a base de PAN obtenida para tener una concentración de polímero del 10% en peso, se sometió a un flujo de amoníaco gaseoso hasta que el pH fue de 8,5 para introducir un grupo amonio en el polímero a base de PAN a la vez que neutralizar el ácido itacónico, con lo que se obtuvo una disolución de hilado. El polímero a base de PAN en la disolución de hilado obtenida tenía un M_w de 590.000, un M_z/M_w de 5,2 y un M_{z+1}/M_w de 14 y la viscosidad de la disolución de hilado fue de 10 Pa.s. El hilado se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1, excepto porque la disolución de hilado se cambió por la disolución obtenida según se describe anteriormente, la temperatura de hilado establecida fue de 20°C y las condiciones de preparación del hilo fueron las que se muestran en la tabla 1. La fibra precursora obtenida presentó un grado superior y una alta relación de estirado de oxidación limitada.

[Ejemplo comparativo 5]

[0146] Se usó la misma disolución de hilado que en el ejemplo 1. La disolución de hilado se hizo pasar a través de un filtro con una precisión de filtración de 0,5 μ m, después se extruyó una vez en el aire a una temperatura de 40°C mediante una hilera con 6.000 orificios y un diámetro de orificio de 0,15 mm, pasando a través de un espacio de aproximadamente 2 mm, y a continuación se llevó a cabo el hilado mediante un procedimiento de hilado en seco-húmedo que implica la introducción en un baño de coagulación compuesto de una disolución de dimetilsulfóxido al 20% a una temperatura controlada de 3°C, con lo que se obtuvieron las fibras coaguladas. Además, las fibras coaguladas obtenidas con una relación de estiramiento en el hilado de 4, se lavaron con agua y después se sometieron a estirado con una relación de estirado de 3 en un baño de agua caliente a 90°C, a continuación se les aplicó un agente lubricante de silicona a base de silicona modificada con grupos amino, se usó un rodillo calentado a una temperatura de 165°C para llevar a cabo un secado durante 30 segundos y se realizó un estirado en vapor a presión con una relación de estirado de 5 para obtener una fibra precursora. Mientras que la

fibra precursora presentó un grado superior, la relación de estirado de oxidación limitada fue comparable a la de los ejemplos comparativos.

5 **[0147]** Las fibras precursoras obtenidas según se describe anteriormente y se muestran en la tabla 2, en las que el número de fibras individuales que constituye un haz de fibras se mantiene como 6.000, se sometieron a un tratamiento de oxidación durante 90 minutos mientras se llevaba a cabo un estirado con una relación de estirado de 1,0 en el aire a una distribución de temperaturas de 240 a 260°C, con lo que se obtuvieron fibras oxidadas. Posteriormente, las fibras oxidadas obtenidas se sometieron a un tratamiento de carbonización preliminar mientras se llevaba a cabo un estirado con una relación de estirado de 1,2 en una atmósfera de nitrógeno con una
10 distribución de temperaturas de 300 a 700°C y, después, se sometieron a un tratamiento de carbonización con una relación de estirado de 0,97 en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura máxima de 1.500°C, con lo que se obtuvieron fibras de carbono continuas. Dado que la relación de estirado en el tratamiento de oxidación tenía un margen suficiente, el paso a través del proceso de oxidación-carbonización fue favorable en todo momento.

15 **[Ejemplos 9 a 17, ejemplos comparativos 6 a 8]**

[0148] Las fibras precursoras obtenidas según se describe anteriormente y mostradas en la tabla 2 se formaron como hilos enrollados múltiples de 8 fibras precursoras para mantener el número de fibras individuales que constituía un haz de fibras en 24.000 y se sometieron a un tratamiento de oxidación durante 90 minutos, mientras se
20 llevaba a cabo un estirado en el aire con una distribución de temperaturas de 240 a 260°C y con las relaciones de estirado mostradas en la tabla 2, con lo que se obtuvieron fibras oxidadas. Posteriormente, las fibras oxidadas obtenidas se sometieron a un tratamiento de carbonización preliminar mientras se llevaba a cabo un estirado con una relación de estirado de 1,2 en una atmósfera de nitrógeno con una distribución de temperaturas de 300 a 700°C, con lo que se obtuvieron haces de fibras carbonizadas preliminarmente. Los haces de fibras carbonizadas preliminarmente obtenidos se sometieron a un tratamiento de carbonización para los haces de fibras carbonizadas preliminarmente con una relación de estirado de 0,96 en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura máxima de
25 1.500°C, con lo que se obtuvieron fibras de carbono continuas. En los ejemplos no se observó prácticamente ninguna generación de pelusa en la etapa de oxidación, la etapa de carbonización preliminar o la etapa de carbonización y fueron favorables tanto en estabilidad de producción como en el grado. Los ejemplos comparativos mostraron generación de pelusa en la etapa de oxidación, la etapa de carbonización preliminar y la etapa de
30 carbonización y, por lo tanto, apenas puede decirse que los ejemplos comparativos fueran favorables en cuanto a la estabilidad de producción y el grado y hubo claras diferencias entre los ejemplos comparativos y los ejemplos. En particular, en los ejemplos comparativos 6 y 7 se generó algo de pelusa incluso con la baja relación de estirado con respecto a la relación de estirado de oxidación limitada, lo que resultó en un bajo grado. La tabla 2 muestra los
35 resultados de la medición del grado de orientación de las fibras oxidadas obtenidas y las propiedades de la hebra para los haces de fibras de carbono.

[Ejemplos 18 a 20, ejemplos comparativos 9 a 11]

40 **[0149]** Se obtuvo un haz de fibras de carbono de la misma manera que en el ejemplo 17 o el ejemplo comparativo 6, excepto porque la temperatura máxima en el tratamiento de carbonización se varió como se muestra en la tabla 3. La evaluación de los resultados para el haz de fibras de carbono obtenido se muestran en la tabla 3.

[0150]

[Tabla 1] Disolución de hilado, condiciones de hilado, propiedades de la fibra precursora

| | M_w (P) | $M_z(P)/M_w(P)$ | $M_{z+1}(P)/M_w(P)$ | Viscosidad (Pa.s) | Concentración de polímero (%) | Relación de estiramiento en el hilado | Relación de estirado después del secado | Procedimiento de estirado | Relación de estirado total | M_w (F) | $M_z(F)/M_w(F)$ | Grado de orientación (%) | Finura (dtex) | Relación de estirado de oxidación limitada | Parámetro de forma de Weibull m(P) |
|-----------------------|-----------|-----------------|---------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------|----------------------------|-----------|-----------------|--------------------------|---------------|--|------------------------------------|
| Ejemplo comparativo 1 | 40 | 1,8 | 3,0 | 50 | 20 | 3 | 5,2 | vapor | 13,8 | 28 | 1,6 | 93 | 0,7 | 1,2 | 10 |
| Ejemplo comparativo 2 | 40 | 1,8 | 3,0 | 50 | 20 | 5 | 3,0 | calor seco | 8,3 | 28 | 1,7 | 86 | 0,7 | 1,8 | 10 |
| Ejemplo 1 | 48 | 5,7 | 14 | 45 | 20 | 3 | 5,2 | vapor | 13,8 | 35 | 2,0 | 93 | 0,7 | 1,3 | 11 |
| Ejemplo 2 | 48 | 5,7 | 14 | 45 | 20 | 12 | 1,1 | calor seco | 2,7 | 37 | 4,0 | 86 | 1,0 | 3,0 | 15 |
| Ejemplo 3 | 48 | 5,7 | 14 | 45 | 20 | 12 | 2,0 | calor seco | 3,5 | 36 | 3,5 | 87 | 0,7 | 2,4 | 15 |
| Ejemplo 4 | 34 | 2,7 | 7,2 | 40 | 20 | 3 | 5,2 | vapor | 13,8 | 32 | 2,5 | 93 | 0,7 | 1,3 | 13 |
| Ejemplo 5 | 32 | 3,4 | 12 | 35 | 20 | 3 | 5,2 | vapor | 13,8 | 31 | 3,3 | 93 | 0,7 | 1,3 | 14 |
| Ejemplo 6 | 40 | 5,2 | 10 | 55 | 20 | 12 | 1,1 | calor seco | 2,7 | 35 | 4,2 | 88 | 1,0 | 2,8 | 16 |
| Ejemplo comparativo 3 | 65 | 1,8 | 3,0 | 95 | 15 | 3 | 5,2 | vapor | 13,8 | 29 | 1,8 | 93 | 0,7 | 1,2 | 10 |
| Ejemplo comparativo 4 | 65 | 1,8 | 3,0 | 95 | 15 | 12 | 1,1 | calor seco | 2,7 | 41 | 1,8 | 86 | 1,0 | 1,8 | 9 |
| Ejemplo 7 | 20 | 3,1 | 14 | 95 | 27 | 10 | 5,2 | calor seco | 5,5 | 20 | 3,3 | 90 | 0,7 | 1,5 | 12 |
| Ejemplo 8 | 59 | 5,2 | 14 | 10 | 10 | 24 | 1,1 | calor seco | 2,7 | 50 | 4,5 | 86 | 1,0 | 3,4 | 13 |
| Ejemplo comparativo 5 | 48 | 5,7 | 14 | 45 | 20 | 3 | 5,2 | vapor | 13,8 | 34 | 1,9 | 93 | 0,7 | 1,2 | 10 |

[0151]

[Tabla 2]

| | Fibra precursora usada | Relación de estirado de oxidación | Grado de orientación de las cristalitas para la fibra oxidada (%) | Fibra de carbono | |
|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|---|-------------------|-----------------------|
| | | | | Resistencia (GPa) | Módulo elástico (GPa) |
| Ejemplo 9 | Ejemplo 1 | 1,15 | 86 | 6,3 | 335 |
| Ejemplo 10 | Ejemplo 4 | 1,15 | 86 | 6,5 | 335 |
| Ejemplo 11 | Ejemplo 5 | 1,15 | 86 | 6,8 | 335 |
| Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 1 | 1,15 | 86 | 6,0 | 335 |
| Ejemplo 12 | Ejemplo 2 | 1,2 | 78 | 6,0 | 325 |
| Ejemplo 13 | Ejemplo 2 | 1,4 | 80 | 6,7 | 330 |
| Ejemplo 14 | Ejemplo 2 | 1,6 | 83 | 7,2 | 335 |
| Ejemplo 15 | Ejemplo 3 | 1,2 | 78 | 6,5 | 325 |
| Ejemplo 16 | Ejemplo 3 | 1,4 | 80 | 7,0 | 330 |
| Ejemplo 17 | Ejemplo 3 | 1,6 | 83 | 7,5 | 335 |
| Ejemplo comparativo 7 | Ejemplo comparativo 2 | 1,2 | 78 | 5,4 | 325 |
| Ejemplo comparativo 8 | Ejemplo comparativo 2 | 1,4 | 80 | 5,8 | 330 |

[0152]

[Tabla 3]

| | Temperatura de carbonización (°C) | Resistencia (GPa) | Módulo elástico (GPa) | Lc (nm) | Espectroscopía de Raman | | | | Gráfica de Weibull | | |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|--|--------------------|----------------|----------------|
| | | | | | I _D /I _G | I _V /I _G | v _G | v _G +17I _V /I _G | m | m ⁿ | R ² |
| Ejemplo 18 | 1.300 | 7,8 | 290 | 1,8 | 0,886 | 0,754 | 1.592,4 | 1.605 | 7,3 | 6,7 | 0,95 |
| Ejemplo 19 | 1.400 | 7,6 | 310 | 1,9 | 0,858 | 0,678 | 1.595,9 | 1.607 | 7,2 | 6,7 | 0,97 |
| Ejemplo 17 | 1.500 | 7,5 | 335 | 2,1 | 0,835 | 0,547 | 1.599,0 | 1.608 | 7,0 | 6,7 | 0,99 |
| Ejemplo 20 | 1.650 | 7,4 | 350 | 2,3 | 0,806 | 0,432 | 1.598,1 | 1.605 | 6,4 | 5,2 | 0,96 |
| Ejemplo 10 | 1.500 | 6,5 | 335 | 2,1 | 0,834 | 0,547 | 1.596,1 | 1.605 | 6,3 | 6,0 | 0,98 |
| Ejemplo comparativo 9 | 1.300 | 6,2 | 290 | 1,8 | 0,885 | 0,775 | 1.588,4 | 1.602 | 4,3 | 4,0 | 0,98 |
| Ejemplo comparativo 10 | 1.400 | 6,2 | 310 | 1,9 | 0,867 | 0,693 | 1.591,5 | 1.603 | 4,2 | 3,8 | 0,98 |
| Ejemplo comparativo 6 | 1.500 | 6,0 | 335 | 2,1 | 0,837 | 0,550 | 1.595,0 | 1.604 | 3,8 | 3,6 | 0,99 |
| Ejemplo comparativo 11 | 1.650 | 5,5 | 350 | 2,3 | 0,809 | 0,440 | 1.596,7 | 1.604 | 3,6 | 3,3 | 0,97 |
| Ejemplo comparativo 5 | 1.500 | 6,5 | 335 | 2,1 | 0,834 | 0,548 | 1.595,1 | 1.604 | 6,0 | 5,7 | 0,98 |

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una fibra precursora de fibras de carbono con un peso molecular promedio en peso $M_w(F)$ de 200.000 a 700.000 y un grado de polidispersidad $M_z(F)/M_w(F)$ ($M_z(F)$ indica el peso molecular promedio Z de la fibra) de 2 a 5, en que la fibra precursora se prepara a partir de un polímero a base de poliacrilonitrilo
2. La fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en que el parámetro de forma de Weibull $m(P)$ de la resistencia a la tracción de las fibras individuales es 11 o más.
- 10 3. La fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, con un grado de orientación de las cristalitas del 85 al 90%.
4. Un procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono, en el que una disolución de hilado se somete a filtración a través de un filtro con una precisión de filtración de 3 a 15 μm y después a hilado para obtener una fibra con capacidad de hinchamiento, en que la disolución de hilado se prepara mediante la disolución en un disolvente de un polímero a base de poliacrilonitrilo con un peso molecular promedio en peso $M_w(P)$ de 200.000 a 700.000 y un grado de polidispersidad $M_z(P)/M_w(P)$ ($M_z(P)$ indica el peso molecular promedio Z de un polímero en la disolución de hilado) de 2,7 a 6 a una concentración del 5% en peso o más y menor del 30% en peso y la fibra con capacidad de hinchamiento se somete a una primera etapa de estirado y a un tratamiento térmico en seco para obtener la fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 1.
- 15 5. El procedimiento para la producción de la fibra precursora de la fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 4, en que después del tratamiento térmico en seco se lleva a cabo un estirado térmico en seco con una relación de estirado de 1,1 a 6.
- 20 6. El procedimiento para la producción de la fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 4, en que la disolución de hilado se somete a filtración a través de un filtro con una precisión de filtración de 5 a 15 μm y después a hilado.
- 25 7. El procedimiento para la producción de una fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 6, en que el filtro es un filtro con una precisión de filtración de 5 a 10 μm .
- 30 8. Un procedimiento para la producción de una fibra de carbono, en que la fibra de carbono se obtiene secuencialmente a través de una etapa de oxidación para oxidar la fibra precursora de fibras de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, mientras se lleva a cabo un estiramiento con una relación de estirado de 0,8 a 3 en el aire a una temperatura de 200 a 300°C, una etapa de carbonización preliminar para carbonizar preliminarmente la fibra obtenida en la etapa de oxidación, mientras se lleva a cabo un estirado con una relación de estirado de 1 a 1,3 en una atmósfera inerte a una temperatura de 300 a 800°C y una etapa de carbonización para carbonizar la fibra obtenida en la etapa de carbonización preliminar, mientras se lleva a cabo un estirado con una relación de estirado de 0,96 a 1,05 en una atmósfera inerte a una temperatura de 1.000 a 3.000°C.
- 35 9. El procedimiento para la producción de una fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 8, en que la etapa de oxidación se lleva a cabo de modo que la fibra obtenida en la etapa de oxidación tiene un grado de orientación de las cristalitas del 78% al 85% con una tensión de estirado de 0,1 a 0,25 g/dtex y una relación de estirado de 1,3 a 3.
- 40 10. Una fibra de carbono, en que el tamaño de cristalita (L_c (nm)) y los parámetros (I_D/I_G , I_V/I_G , ν_G (cm^{-1})), que se refieren a la superficie de la fibra de carbono, satisfacen las fórmulas (1) a (4) siguientes y los parámetros se determinan por espectroscopía de Raman.
- 45
- 50 $1,5 \leq L_c \leq 2,6$ (1)
- $0,5 \leq I_D/I_G \leq 1$ (2)
- 55 $0,4 \leq I_V/I_G \leq 0,8$ (3)
- $1,605 \leq \nu_G + 17 (I_V/I_G) \leq 1,610$ (4)
- 60 11. La fibra de carbono de acuerdo con la reivindicación 10, con una resistencia a la tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina TS de 6 a 9 GPa, en que L_c y el módulo de tracción de las fibras de carbono como hebra impregnada de resina (YM (GPa)) satisfacen la fórmula siguiente (5) y el parámetro de forma de Weibull m de la resistencia a la tracción de las fibras individuales es 6 o más.

$$50L_c + 210 \leq YM \leq 50L_c + 270 \quad (5)$$