

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 612**

51 Int. Cl.:

D01F 6/18 (2006.01)

D01F 9/22 (2006.01)

D06M 10/04 (2006.01)

D06M 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2010 E 10749843 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2475812**

54 Título: **Estabilización de hilos precursores de poliacrilonitrilo**

30 Prioridad:

11.09.2009 EP 09170059

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

24.10.2013

73 Titular/es:

**TOHO TENAX EUROPE GMBH (100.0%)
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal, DE**

72 Inventor/es:

**WOHLMANN, BERND;
WÖLKI, MICHAEL;
HUNYAR, CHRISTIAN;
EMMERICH, RUDOLF;
KAISER, MATHIAS;
GRAF, MATTHIAS;
ALBERTS, LUKAS y
NAUENBURG, KLAUS-DIETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 426 612 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

Estabilización de hilos precursores de poliacrilonitrilo

La invención se refiere a un procedimiento para la estabilización de hilos de poliacrilonitrilo.

5 Los hilos multifilamentos estabilizados de poliacrilonitrilo se necesitan en la fabricación de fibras de carbono. Las fibras de carbono actuales se fabrican en una parte predominante de fibras de poliacrilonitrilo, es decir, de hilos precursores de poliacrilonitrilo. En este caso, los hilos precursores de poliacrilonitrilo se someten en primer lugar a una estabilización a través de un tratamiento de oxidación, antes de que los hilos precursores estabilizados sean carbonizados a continuación a temperaturas de al menos 1200°C en atmósfera de nitrógeno y, dado el caso, antes de que sean grafitizados en otra etapa a temperaturas de hasta aproximadamente 2800°C, para obtener de esta manera a partir de ello fibras de carbono.

10 Como estabilización de hilos precursores de poliacrilonitrilo se entiende, en general, la conversión de los hilos a través de reacciones químicas de estabilización, en particular a través de reacciones de ciclación y reacciones de deshidrogenación desde un estado termoplástico hasta un estado oxidado, refundible y al mismo tiempo resistente a la inflamación. La estabilización se realiza actualmente, en general, en hornos de convección convencionales a temperaturas entre 200 y 200°C y bajo una atmósfera que contiene oxígeno (ver, por ejemplo, F. Fourné: "Synthetische Fasern", Carl Hanser Verlag Munich Viena 1995, Capítulo 5.7). En este caso, a través de una reacción exotérmica tiene lugar una conversión paso a paso del hilo precursor desde una fibra termoplástico a una fibra oxidada, refundible (J.-B. Donet, R. C. Bansal: "Carbon Fibers", Marcel Dekker, Inc., Nueva Cork y Basilea 1984, páginas 14-23). Visualmente se puede reconocer la conversión con la ayuda de una coloración característica del hilo en primer lugar blanco pasando por amarillo hacia marrón y finalmente negro. La estabilización se puede realizar en este caso también en varias etapas o fases, en las que se alcanzan gados crecientes de estabilización. A medida que se incrementa la estabilización, aumenta también la densidad del hilo, por ejemplo de 1,19 g/cm³ a 1,40 g/cm³, siendo características las modificaciones en la densidad a medida que se incrementa la estabilización.

15 En las reacciones químicas exotérmicas para la conversión o bien estabilización del precursor de poliacrilonitrilo puede producirse tanto calor que tiene lugar una función o una descomposición térmica del hilo. Por lo tanto, en el proceso de estabilización convencional, el hilo pasa por diferentes fases atemperadas del horno, a través de las cuales se ajusta un calentamiento lento del hilo y de esta manera se puede conseguir una disipación suficiente del calor exotérmico desde el material de hilo. De este modo, la estabilización se puede realizar, por ejemplo, en un horno de convección convencional con tres fases del horno, siendo necesario en la primera a temperaturas en el intervalo de 200 a 300 °C, en general, un tiempo de residencia de al menos 20 minutos, para realizar la estabilización hasta que se eleve la densidad del hilo precursor aproximadamente 0,03 g/cm³. Tiempos de residencia similares se necesitan también en las fases restantes del horno, de manera que en el proceso convencional es necesario, en total, un tiempo de residencia de al menos aproximadamente una hora. La estabilización requiere al mismo tiempo velocidades de proceso comparativamente lentas, con lo que durante la fabricación continua de fibras de carbono, la estabilización se convierte en la etapa del proceso determinante de la velocidad. Al mismo tiempo, debido a las velocidades reducidas del proceso y debido a los tiempos de residencia largos necesarios, que pueden alcanzar de acuerdo con la dirección del proceso hasta aproximadamente 2,5 horas, so necesarios hornos de estabilización grandes. Por lo tanto, el existe el deseo de procedimientos para la estabilización de hilos precursores de poliacrilonitrilo, que permitan tiempos de residencia más cortos y/o velocidades de proceso más elevadas.

20 Por lo tanto, el cometido de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la estabilización de hilos de poliacrilonitrilo, en el que se reducen al menos los inconvenientes de los procedimientos del estado de la técnica y que permite la estabilización de hilos precursores de poliacrilonitrilo para la fabricación de fibras de carbono a elevadas velocidades de proceso.

25 El cometido de acuerdo con la invención se soluciona a través de un procedimiento para la estabilización de hilos de poliacrilonitrilo a través de reacciones químicas de estabilización, que comprende las siguientes etapas:

- colocación de un hilo precursor a base de un polímero de poliacrilonitrilo,
- preparación de un dispositivo de aplicación para el tratamiento del hilo precursor con ondas electromagnéticas de alta frecuencia que comprende un aplicador con un espacio de aplicación, medios para la generación de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia así como medios para la alimentación de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia al espacio de aplicación,
- generación de un campo de ondas electromagnéticas de alta frecuencia en el espacio de aplicación, que presenta zonas con intensidad mínima del campo eléctrico y zonas con intensidad máxima del campo eléctrico y ajuste de la intensidad máxima del campo eléctrico en el espacio de aplicación en el intervalo de 3 a 150 kV/m,
- introducción continua del hilo precursor en el espacio de aplicación y conducción del hilo precursor a través del espacio de aplicación y a través del campo de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia, en el que

- la introducción de un gas de proceso en el espacio de aplicación y conducción del gas de proceso a través del espacio de aplicación con una velocidad de la circulación con relación al hilo precursor que pasa a través del espacio de aplicación de al menos 0,1 m/s, en el que la temperatura del gas de proceso se ajusta en el intervalo entre 150 y 300 °C, de tal manera que está por encima de la temperatura mínima crítica T_{crit} y por debajo de la temperatura máxima T_{max} y en el que la temperatura mínima crítica T_{crit} es aquella temperatura, por encima de la cual las ondas electromagnéticas de alta frecuencia se acoplan en el hilo precursor que pasa a través del espacio de aplicación y se desarrollan las reacciones químicas de estabilización, y la temperatura máxima T_{max} es aquella temperatura que está 20°C por debajo de la temperatura de descomposición del hilo precursor introducido en el espacio de aplicación.

En el marco de la presente invención, en el hilo de poliacrilonitrilo colocado en el procedimiento de acuerdo con la invención a base de un polímero de poliacrilonitrilo se trata de un hilo, que contiene al menos 85 % de acrilonitrilo polimerizado. El polímero de acrilonitrilo puede contener también porciones de comonomeros, como por ejemplo acetato de vinilo, metiléster de ácido acrílico, metiléster de ácido metacrílico, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno o (éster) de ácido itacónico.

El hilo precursor de poliacrilonitrilo termoplástico colocado puede ser un hilo, que no ha sido sometido todavía a ninguna estabilización. En el hilo precursor colocado se puede tratar, sin embargo, también de un hilo de poliacrilonitrilo, que ha ya sido sometido a una estabilización parcial, prosiguiendo entonces adelante la estabilización en el procedimiento de acuerdo con la invención. Por otra parte, el procedimiento de acuerdo con la invención no está limitado a que el hilo precursor colocado sea estabilizado totalmente por medio del procedimiento de acuerdo con la invención, sino que se puede realizar también de tal manera que el hilo solamente es estabilizado hasta un grado determinado. El procedimiento de acuerdo con la invención es, por lo tanto, adecuado para estabilizar total o también parcialmente un hilo precursor no tratado de poliacrilonitrilo. De la misma manera, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende la otra estabilización parcial o total de un hilo precursor ya estabilizado parcialmente. En este caso, la estabilización parcial previa y/o una terminación siguiente de la estabilización se pueden realizar de la misma manera aplicando el procedimiento de acuerdo con la invención o también según procedimientos conocidos en hornos de convección convencionales.

Durante la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se generan, por ejemplo, ondas electromagnéticas de alta frecuencia en un magnetrón, las cuales son conducidas a través de medios adecuados, con preferencia a través de un conductor hueco o un conductor coaxial, hasta el espacio de aplicación. El aplicador presenta un espacio de aplicación en general en forma de canal con una pared de un material conductor, que es atravesado por el hilo precursor a estabilizar y al que son alimentadas las ondas electromagnéticas. La pared que rodea el espacio de aplicación puede ser, por ejemplo, una pared metálica continua. No obstante, también es posible configurar la pared de un material conductor en forma de rejilla. Con preferencia, el espacio de aplicación posee transversalmente a la dirección de paso del hilo precursor y, por lo tanto, transversalmente a la dirección de propagación de las ondas electromagnéticas un contorno de forma circular, ovalado o rectangular. En una forma de realización especialmente preferida, en el aplicador se trata de un conductor hueco rectangular.

En una forma de realización igualmente preferida, el espacio de aplicación comprende, por lo demás, en su espacio interior rodeado por la pared un elemento conductor, en el que se trata con preferencia de una barra metálica. En este caso es ventajoso que el elemento conductor se extienda coaxialmente al eje longitudinal del espacio de aplicación, es decir, en la dirección de propagación de las ondas electromagnéticas, con lo que se configura un conductor coaxial. De manera especialmente preferida, el elemento conductor está dispuesto en este caso en el centro del espacio de aplicación. En el caso de conductores coaxiales de este tipo, es ventajoso que el espacio de aplicación presenta un contorno de forma circular transversalmente a la dirección de propagación de las ondas electromagnéticas.

El espacio de aplicación puede presentar en su lado de entrada, en el que el hilo precursor entre en el aplicador y/ en su extremo de salida, desde el que el hilo precursor abandona el aplicador, unas pantallas, a través de las cuales se conduce el hilo precursor. A través de estas pantallas se mantienen las ondas electromagnéticas de alta frecuencia en el espacio de aplicación.

La guía de ondas, a través de la cual se conducen las ondas electromagnéticas de alta frecuencia, por ejemplo, desde un magnetrón hasta el aplicador, puede ser, por ejemplo, un tubo, que está conectado a través de una pieza acodada con el espacio de aplicación, en el que el hilo precursor a estabilizar es conducido en la zona de la pieza acodada a través de su pared hasta el espacio de aplicación.

En el aplicador, es decir, en el espacio de aplicación, las ondas electromagnéticas de alta frecuencia alimentadas forman una estructura de campo definida a través de la geometría del espacio de aplicación con máximos de las ondas y mínimos de las ondas, es decir, con zonas de intensidad máxima del campo eléctrico y zonas de intensidad mínima del campo eléctrico. De acuerdo con la invención, se ajusta en el espacio de aplicación la intensidad máxima del campo eléctrico de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia a un nivel en el intervalo de 3 a 150 kV/m. El nivel de la intensidad de campo se refiere en este caso al estado no recubierto del aplicador, es decir, a un estado, en el que el hilo precursor a estabilizar no atraviesa el aplicador. En ensayos se ha comprobado que con respecto a las reacciones de conversión que se desarrollan en el hilo precursor durante la estabilización es favorable que en el

espacio de aplicación se genere una intensidad máxima del campo eléctrico de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia en el intervalo de 5 a 509 kV/m. A este respecto se ha mostrado al mismo tiempo que en hilos precursores, que ya está estabilizados en parte, se pueden ajustar intensidades de campo en la zona superior, en cambio en hilos, que no han sido sometidos todavía a una estabilización (parcial), se pueden ajustar más bien
5 intensidades de campo más reducidas para evitar reacciones de conversión exotérmicas demasiado vigorosas, que pueden conducir a una destrucción del hilo precursor.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren ondas electromagnéticas de una frecuencia de 300 MHz a 300 GHz, que se designan, en general, como microondas. Especialmente preferidas son microondas en el intervalo de 300 MHz a 45 GHz y en una forma de realización especial en el intervalo de 900 MHz
10 a 5,8 GHz. Por norma se utilizan microondas con una frecuencia de 915 MHz y 2,45 GHz, que son óptimamente adecuadas para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención es esencial que se introduzca un gas de proceso en el espacio de aplicación y circule a través de éste y que la temperatura del gas de proceso en el espacio de aplicación se ajuste en el intervalo entre 150 y 300°C, que está por encima de la temperatura mínima crítica T_{crit} y por debajo de la temperatura máxima T_{max} . En el gas de proceso se puede tratar, en una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, de un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, argón o helio. Con preferencia se utiliza nitrógeno como gas inerte. En otra forma de realización preferida, en el gas de proceso empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención se trata de un gas que contiene oxígeno. Se ha mostrado que durante la estabilización por medio de un gas que contiene oxígeno se pueden conseguir rendimientos elevados de carbono.
15 En este caso, por un gas que contiene oxígeno se entiende un gas, que contiene oxígeno molecular, siendo la concentración del oxígeno molecular en el gas que contiene oxígeno con preferencia inferior a 80 % en vol.. De manera muy especialmente preferida, en el gas que contiene oxígeno se trata de aire.

En conexión con la presente invención, por una temperatura mínima crítica T_{crit} se entiende aquella temperatura, por encima de la cual las ondas electromagnéticas de alta frecuencia se acoplan en una medida suficiente en el hilo precursor que pasa a través de dispositivo de aplicación, es decir, por encima de la cual las ondas electromagnéticas son absorbidas en una medida suficiente por el hilo y tienen lugar las reacciones de conversión, En efecto, se ha mostrado que la atmósfera que rodea el hilo precursor en el espacio de aplicación y, por lo tanto, el hilo precursor que pasa a través del espacio de aplicación propiamente dicho debe exceder una temperatura umbral determinada, es decir, la temperatura mínima crítica, para que las ondas electromagnéticas de alta frecuencia se acoplen en el hilo precursor tan fuertemente que puedan desarrollarse las reacciones de conversión o bien las reacciones químicas de estabilización y las reacciones de oxidación para la estabilización del hilo. Por debajo de la temperatura mínima crítica puede tener lugar, en efecto, ya un acoplamiento de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia en el hilo, pero las ondas electromagnéticas acopladas no conducen todavía a una elevación de la temperatura en el hilo suficiente para el inicio de las reacciones de conversión, puesto que al mismo tiempo a través del gas de proceso que circula con relación al hilo tiene lugar una refrigeración del hilo.
25
30
35

La temperatura mínima crítica T_{crit} se puede calcular en este caso de una manera sencilla para el hilo precursor conducido en cada caso a través del dispositivo de aplicación. Como ya se ha indicado, por encima de la temperatura mínima crítica, las ondas electromagnéticas son absorbidas por el hilo precursor en una medida suficiente y como consecuencia de la elevación de la temperatura resultante de ello en el hilo, se inician las reacciones de conversión que conducen a la estabilización del hilo. De esta manera, entre otras cosas, se libera gas HCN. El gas HCN se puede medir por medio de métodos de análisis habituales, como por ejemplo a través de cromatografía de gas, espectroscopia de masas o por medio de sensores electroquímicos de HCN en la salida del gas, a través de la cual se descarga desde el aplicador el gas de proceso introducido en el aplicador. Por lo tanto, por la temperatura mínima se entiende, en el marco de la presente invención, aquella temperatura, por encima de la cual las ondas electromagnéticas se acoplan tan fuertemente o son absorbidas por el hilo tan fuertemente que tienen lugar las reacciones de conversión en el hilo, es decir, especialmente la reacción de ciclación y, por consiguiente, se libera gas HCN. De manera alternativa, la realización de las reacciones de conversión se puede detectar con la ayuda de la ciclación implicada con la disociación de HCN por medio de espectroscopia IR.
40
45

Por la temperatura máxima T_{max} se entiende en el marco de la presente invención aquella temperatura, que está 20°C por debajo de la temperatura de descomposición del hilo precursor insertado en el dispositivo de aplicación. Para una guía continua segura del proceso es necesario que las temperaturas máximas que predominan en el espacio de aplicación estén suficientemente por debajo de la temperatura de descomposición del hilo insertado en el dispositivo de aplicación. Temperaturas más elevadas conducirían a una elevación del peligro de la descomposición del hilo y de la rotura del hilo y, por lo tanto, a una supresión del proceso. En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de proceso en el espacio de aplicación presenta una temperatura en el intervalo entre ($T_{crit} + 20^\circ\text{C}$) y $8 T_{max} - 20^\circ\text{C}$). La temperatura de destrucción se puede calcular de manera sencilla a través de mediciones termogravimétricas. En este caso, la temperatura de descomposición es aquella temperatura, a la que una muestra del hilo precursor colocado en el procedimiento de acuerdo con la invención pierde el 5 % de su masa dentro de un tiempo inferior a 5 minutos.
50
55

La temperatura mínima crítica T_{crit} respectiva así como la temperatura máxima T_{max} depende del material precursor, es decir, por ejemplo de polímero de poliacrilonitrilo concreto. En este caso, en el procedimiento de acuerdo con la
60

invención se pueden emplear los hilos precursores de poliacrilonitrilo utilizados normalmente para fines de la fabricación de fibras de carbono. La temperatura mínima crítica así como la temperatura máxima pueden ser influenciadas, además, por aditivos añadidos, dado el caso, al poliacrilonitrilo. De esta manera, el hilo precursor puede contener, en una configuración ventajosa, aditivos que proporcionan una mejora de la capacidad de absorción del hilo precursor frente a ondas electromagnéticas de alta frecuencia. De manera especialmente preferida, en estos aditivos se trata de polietilenglicol, negro de carbón o nanotubitos de carbono.

La temperatura mínima crítica así como la temperatura máxima dependen, además, también del grado de estabilización del hilo precursor colocado en el procedimiento de acuerdo con la invención. De esta manera, se muestra que a medida que se incrementa el grado de estabilización, la temperatura mínima crítica se desplaza hacia valores más elevados. De la misma manera se muestra que una estabilización creciente repercute en la dirección de una estabilidad térmica creciente y como resultado de ello en temperaturas de descomposición crecientes y, por lo tanto, también en temperaturas máximas ascendentes en el sentido de la presente invención.

La regulación de la temperatura del gas de proceso que circula a través del espacio de aplicación se puede realizar, por ejemplo, a través de la alimentación de un gas caliente a la temperatura necesaria en un espacio de aplicación aislado térmicamente. De la misma manera, un gas de proceso atemperado en primer lugar a un nivel de temperatura más bajo en el espacio de aplicación o en un intercambiador de calor antepuesto al espacio de aplicación se puede calentar, por ejemplo, por medio de elementos calefactores adecuados o por medio de radiación-IR a la temperatura necesaria. Naturalmente, también es posible una combinación de diferentes métodos, para ajustar la temperatura necesaria del gas de proceso en el espacio de aplicación.

Durante la estabilización de hilos precursores de poliacrilonitrilo tienen lugar reacciones de conversión, como por ejemplo, reacciones de ciclación o reacciones de deshidrogenación, en las que se lleva a cabo la conversión de los hilos desde un hilo termoplástico a un hilo reticulado térmicamente en último término y, por lo tanto, a un estado refundible y al mismo tiempo resistente a la llama. En este caso, tiene lugar la coloración característica ya descrita anteriormente. Las reacciones de conversión que se desarrollan muestran una tonalidad térmica fuertemente exotérmica, y como consecuencia de la estabilización tiene lugar una retracción del hilo así como una pérdida de peso del hilo, unido con la formación de productos de degradación volátiles, como por ejemplo HCN, NH₃ o H₂O. Al mismo tiempo tiene lugar una elevación de la densidad del hilo precursor. Así, por ejemplo, para un precursor a base de polímero de poliacrilonitrilo hay que establecer que la densidad, por ejemplo, original de aproximadamente 1,19 g/cm³ se incrementa a través de la estabilización en último término a un valor de hasta aproximadamente 1,40 g/cm³. El grado de la estabilización se puede determinar de esta manera también con la ayuda de la densidad del material precursor.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de proceso alimentado al espacio de aplicación tiene, por una parte, el cometido de garantizar en el hilo un nivel de temperatura, en el que tiene lugar un acoplamiento suficiente de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia en el hilo. Además, se añade al gas de proceso el cometido de descargar, por una parte, los productos de degradación volátiles que son liberados en las reacciones de conversión, como, por ejemplo, HCN, NH₃ o H₂O, pero, por otra parte, también disipar el calor de reacción resultante y proporcionar un nivel de temperatura especialmente en el intervalo del hilo precursor, que está por debajo de la temperatura máxima T_{max}. En el caso preferido, en el que se emplea como gas de proceso un gas que contiene oxígeno, este gas tiene exclusivamente también el cometido de proporcionar la cantidad necesaria de oxígeno para las reacciones de conversión o bien de oxidación que conducen a la estabilización en el hilo precursor. Por lo tanto, en el procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de proceso es conducido a través del espacio de aplicación de tal manera que con relación al hilo precursor que se extiende a través del espacio de aplicación, presenta una velocidad de la circulación de al menos 0,1 m/s. La velocidad de la circulación se puede ajustar en este caso por encima de 0,1 m/s con relación al hilo precursor, de tal manera que se cumplen los requerimientos mencionados anteriormente. Por otra parte, con relación a la velocidad de la circulación se ponen límites hacia arriba a este respecto, puesto que una velocidad demasiado alta de la circulación del gas puede conducir a inestabilidades en el desarrollo del hilo precursor y, por lo tanto, existe el peligro de roturas del hilo o bien de desgarro del hilo.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se introduce el gas de proceso en el espacio de aplicación y se descarga desde éste de tal manera que circula a través del espacio de aplicación perpendicularmente al hilo precursor, de manera que la velocidad de la circulación perpendicularmente al hilo precursor está en el intervalo de 0,1 a 2 m/s. En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el gas de proceso se introduce en el espacio de aplicación y se descarga desde éste, de tal manera que el gas de proceso circula a través del espacio de aplicación paralelamente al hilo precursor en la misma dirección de la corriente o a contra corriente con respecto a la dirección de transporte del hilo precursor con una velocidad media de la circulación, con relación a la sección transversal libre del espacio de aplicación, de 0,1 a 20 m/s con respecto al hilo precursor que circula a través del espacio de aplicación. De manea especialmente preferida, la velocidad de la circulación está en el intervalo entre 0,5 y 5 m/s.

Para contrarrestar la retracción que se produce durante la estabilización y para obtener o bien conseguir una orientación de las moléculas de poliacrilonitrilo, es necesario que el hilo precursor sea retenido en el aplicador bajo una tensión definida. Con preferencia, el hilo precursor es conducido bajo una tensión del hilo en el intervalo de 0,125 a 5 cN/dtex a través del aplicador. Especialmente preferida es una tensión del hilo en el intervalo de 0,5 a 3,5

N/dtex.

5 Para conseguir, por una parte, una estabilización o bien estabilización parcial suficiente, pero, por otra parte, para poder ajustar condiciones del proceso en lo que se refiere, por ejemplo, a la intensidad de campo en el espacio de aplicación, a la temperatura del gas de proceso o su velocidad de circulación, que posibilitan una marcha estable del hilo y un proceso estable, el tiempo de residencia del hilo precursor en el espacio de aplicación es al menos 20 s. Un límite superior del tiempo de residencia resulta en este caso, por ejemplo, a partir del grado de estabilización deseado, que debe conseguirse después del paso del hilo a través del aplicador o también a partir de condiciones marginales técnicas del aparato, por ejemplo con relación a la longitud representable del aplicador.

10 Para realizar tiempos de residencia suficientemente largos para la consecución de grados de estabilización altos, existe, por una parte, la posibilidad de realizar un aplicador individual correspondientemente largo. En una configuración preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, se conduce el hilo precursor de forma continua a través de varios dispositivos de aplicación, es decir, a través de al menos dos dispositivos de aplicación dispuestos unos detrás de los otros. En este caso, cada uno de estos dispositivos de aplicación puede estar configurado con medios propios para la generación de un campo de ondas electromagnéticas de alta frecuencia, pero también es posible que todos los dispositivos de aplicación presenten, por ejemplo, un generador común de microondas. En general, la interconexión sucesiva de varios dispositivos de aplicación ofrece la ventaja de que en cada uno de los dispositivos de aplicación, teniendo en cuenta, por ejemplo, el grado de estabilización actual del hilo precursor que circula a través del dispositivo de aplicación respectivo, se puede realizar una adaptación independiente con respecto a los parámetros óptimos del proceso, como por ejemplo con respecto a la intensidad de campo, a la temperatura, a la velocidad de la circulación del gas de proceso, a la porción de oxígeno del gas que contiene oxígeno empleado en cada caso al tiempo de residencia, a la tensión del hilo, etc.

15 En la aplicación, la frecuencia, por ejemplo de las microondas está establecida técnicamente a través de la disponibilidad de fuentes de alta potencia sobre zonas determinadas. Al mismo tiempo, la distribución del campo en el espacio de aplicación se determina a través de su geometría y a través de la frecuencia y la potencia de las ondas electromagnéticas alimentadas. En este caso, en el espacio de aplicación se produce una impresión de máximos del campo, cuya distancia está determinada, entre otras cosas, por la geometría del espacio de aplicación.

20 En un proceso continuo con tiempos de residencia suficientes en el espacio de aplicación, el hilo precursor a estabilizar circula en el espacio de aplicación a un ritmo predeterminado por la velocidad del hilo a través de los máximos existentes del campo. En este caso, de acuerdo con la intensidad media del campo y la temperatura del gas de proceso en el intervalo de los máximos tiene lugar un calentamiento o bien un caldeo característico del hilo y en la zona de los mínimos a través del gas de proceso que afluye a través de los hilos tiene lugar una refrigeración. A velocidades relativamente bajas de las fibras y especialmente en el caso de hilos precursores, en los que solamente no se ha realizado ninguna estabilización o solamente una estabilización en una medida reducida, esto puede conducir a que el proceso de estabilización tenga lugar en una zona inestable. Por una parte, en la zona de los máximos a través de la alta intensidad de las ondas electromagnéticas acopladas se producen en gran medida las reacciones de conversión descritas que se desarrollan exotérmicamente, las cuales conducen, por su parte, a una elevación de la temperatura en el material del hilo. De ello resulta de nuevo un acoplamiento mejorado de las ondas electromagnéticas y, por lo tanto, una intensificación de las reacciones exotérmicas, unido con una elevación adicional de la temperatura en el hilo. Por otra parte, el calor que se produce a través del gas de proceso afluente solamente se puede disipar en una extensión limitada, de manera que el proceso de estabilización es inestable. En tales casos, se puede conseguir una estabilización del proceso, por ejemplo, a través de una modificación temporal de la intensidad de campo.

25 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, por lo tanto, la intensidad de campo en el espacio de aplicación presenta una intensidad variable periódicamente sobre el tiempo, estando determinada la duración periódica presumiblemente a través de la velocidad del hilo y a través de la distancia de los máximos del campo existentes. De manera especialmente, preferida, la intensidad se modifica de forma sinusoidal o en forma de impulsos, pudiendo modificarse, por ejemplo, en el caso de una modificación de la intensidad por impulsos, la intensidad de campo, por ejemplo, entre dos niveles diferentes de cero o entre cero y un nivel diferente de cero.

30 A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de la figura siguiente así como con la ayuda de los ejemplos siguientes:

35 En la figura 1 se representa un dispositivo de aplicación 1, como es adecuado para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. El dispositivo de aplicación 1 presenta un aplicador 2 con un espacio de aplicación 3, que se puede atemperar a través de una envolvente calefactora 4 a la temperatura necesaria. En un extremo de entrada 5, el aplicador 2 está conectado con una pieza acodada o codo de tubo 6, a través del cuerpo se introducen las ondas electromagnéticas de alta frecuencia generadas en un magnetrón 7 en el espacio de aplicación 3.

40 El hilo precursor de poliacrilonitrilo 8 a estabilizar es extraído desde una bobina 9, es conducido después de girar en un rodillo de desviación 10 sobre una abertura de pantalla 11 en la pieza acodada 6 en el aplicador 2 y es conducido a través del espacio de aplicación 3. Después de pasar a través del espacio de aplicación 3, el hilo precursor 8

tratado en el aplicador 2 abandona a través de una pieza acodada 13, conectada con el extremo de salida 12 del aplicador 2, por medio de una abertura de pantalla 14, el dispositivo de aplicación 1. Después de girar en otro rodillo de desviación 15, se arrolla el hilo 16 tratado, es decir, al menos parcialmente estabilizado, sobre una bobina 17. La tensión del hilo precursor se puede ajustar a través de las velocidades de accionamiento de los rodillos de desviación 10, 15.

Por medio de un racor de entrada 18 se introduce el gas de proceso, necesario en el procedimiento de acuerdo con la invención, en el espacio de aplicación 3 y circula en el caso representado en la misma dirección de la corriente hacia el hilo precursor 8 a través del espacio de aplicación 3. A través de un racor de salida 19 aplicado en la pieza acodada 13 se descarga el gas de proceso junto con los productos de degradación volátiles, que han surgido como consecuencia de las reacciones de conversión desarrolladas en el espacio de aplicación 3 en el hilo 8, fuera del aplicador 2.

La pieza acodada 13 en el extremo de salida 12 del aplicador 2 está conectada en el caso representado con una sección de tubo 20, que está cerrada en su extremo libre con una placa metálica. De esta manera, se consigue que las ondas electromagnéticas sean reflejadas de retorno al espacio de aplicación 3.

Ejemplo 1:

Se colocó un hilo precursor no tratado de poliacrilonitrilo, como es adecuado para la fabricación de fibras de carbono, presentando el órgano precursor 12000 filamentos con un diámetro de los filamentos de aproximadamente 8 μm . La densidad del hilo precursor era 1,18 g/cm^3 .

El dispositivo de aplicación utilizado para el tratamiento de microondas correspondía en la estructura al dispositivo representado en la figura 1. En un generador de microondas se generaron microondas con una longitud de onda de 2,45 GHz y se condujeron a través de un conductor hueco rectangular conectado con el generador de microondas a través de una pieza acodada hasta el espacio de aplicación (tubo hueco rectangular del tipo R 26), que presentaba una longitud de 120 cm. En el conductor hueco rectangular se alimentó aire caliente con una temperatura de 190°C a través de un racor colocado lateralmente y se condujo en la misma dirección de la corriente que el hilo precursor a través del espacio de aplicación, siendo dimensionada la corriente volumétrica de tal manera que en el espacio de aplicación resultó una velocidad media de la circulación de 2 m/s. El espacio de aplicación fue atemperado a través de elementos calefactores dispuestos en la pared a una temperatura de 170°C, de manera que en el espacio de aplicación predominaba una temperatura del aire de 170°C. En el espacio de aplicación se ajustó una intensidad máxima del campo eléctrico de 30 kV/m.

En la zona de la pieza acodada se introdujo el hilo precursor de poliacrilonitrilo en el dispositivo de aplicación y atravesó el aplicador continuamente con una velocidad de 30m/h y bajo una tensión del hilo de 0,9 cN/tex. En la zona de una pieza acodada conectada con la salida del aplicador se sacó el hilo fuera del dispositivo de aplicación.

Ya después de un tiempo de residencia de 2,4 minutos, con la ayuda de una coloración amarilla claramente reconocible del hilo se estableció un progreso con respecto a la estabilización del hilo. La densidad del hilo se elevó a 1,19 g/cm^3 .

Ejemplo 2:

Se utilizó el mismo dispositivo de aplicación que en el ejemplo 1. También los parámetros del procedimiento eran los mismos que en el ejemplo 1. Sin embargo, en lugar del hilo precursor no tratado se colocó un hilo precursor de poliacrilonitrilo que ya había sido sometido en un proceso convencional en un horno de convección a una estabilización parcial. El hilo colocado en este ejemplo tenía una densidad de 1,19 g/cm^3 y presentaba una coloración amarilla.

Después de pasas a través del dispositivo de aplicación, la densidad del hilo se elevó a 1,20 g/cm^3 y el hilo había adquirido un color marrón oscuro.

Ejemplo 3:

Se utilizó el mismo dispositivo de aplicación que en el ejemplo 1, presentando el aplicador, sin embargo, a diferencia del ejemplo 1, una longitud de 1,0 m. Como órgano precursor se colocó un hilo parcialmente estabilizado, que presentaba, en virtud de la estabilización parcial, una densidad de 1,21 g/cm^3 y color de marrón oscuro a negro. A diferencia de las condiciones del procedimiento del ejemplo 1, se ajustó la temperatura del aire caliente alimentado y la temperatura de los elementos calefactores dispuestos en la pared del aplicador a 170°C, de manera que el aire caliente presentaba en el espacio de aplicación de la misma manera una temperatura de 170°C. La velocidad del hilo era 10 m/h, la tensión del hilo era 1,25 cN/tex.

Se ajustó en el espacio de aplicación un capo de microondas pulsátil a través de conexión/desconexión del magnetrón, en el que se impulsó la intensidad de campo máxima eléctrica 25 kV/m (15 s) y cero kV/m (6 s).

Ya después de una pasada sencilla, es decir, después de un tiempo de residencia de aproximadamente 6 min., el

color del hilo que abandono el dispositivo de aplicación se había modificado en la dirección de una coloración negra. La densidad se había elevado a 1,24 g/cm³.

Ejemplo 4:

- 5 Se utilizó un dispositivo de aplicación como en el ejemplo 1, siendo ajustados también los mismos parámetros del procedimiento como en el ejemplo 1. Como hilo precursor se utilizó el hilo, que se había empleado también en el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, sin embargo, el hilo fue tratado varias veces sucesivamente en el dispositivo de aplicación, siendo conducido, en total, tres veces a través del dispositivo de aplicación. En este caso, el hilo precursor parcialmente estabilizado de la pasada anterior a través del dispositivo de aplicación sirvió como modelo para la pasada siguiente.
- 10 El tiempo total de residencia en el dispositivo de aplicación era aproximadamente 7,5 min. El hilo precursor tratado de esta manera tres veces tenía una densidad de 1,22 g/cm³. El hilo precursor originalmente blanco tenía después del tratamiento un color de marrón oscuro a negro.

Ejemplo 5:

- 15 Se procedió como en el ejemplo 3, pero se ajustó la intensidad de campo máxima eléctrica a un valor de 30 kV/m. En el hilo colocado en este ejemplo se trataba de un hilo precursor de poliacrilonitrilo parcialmente estabilizado con una densidad de 1,26 g/cm³. Después de pasar a través del dispositivo de aplicación, es decir, después de un tiempo de residencia de 6 minutos a una velocidad del hilo de 10 m/h, el hilo tratado tenía una densidad de 1,40 g/cm³.

Ejemplo comparativo 1:

- 20 En un horno de convección de varias fases convencional para la estabilización de hilos precursores de poliacrilonitrilo para la fabricación de fibras de carbono se realizó una estabilización en un hilo precursor no estabilizado, como se había colocado en el ejemplo 1. A través del horno de convección se condujo aire. En la primera fase del horno se ajustó una temperatura de aproximadamente 230°C.
- 25 Después de un tiempo de residencia de 23 minutos, el hilo precursor parcialmente estabilizado abandonó la primera fase del horno. El hilo precursor parcialmente estabilizado tenía un color de marrón oscuro a negro y una densidad de 1,21 g/cm³.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la estabilización de hilos de poliacrilonitrilo a través de reacciones químicas de estabilización, que comprende las siguientes etapas:

- colocación de un hilo precursor a base de un polímero de poliacrilonitrilo,
- 5 - preparación de un dispositivo de aplicación para el tratamiento del hilo precursor con ondas electromagnéticas de alta frecuencia, que comprende un aplicador con un espacio de aplicación, medios para la generación de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia así como medios para la alimentación de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia al espacio de aplicación,
- 10 - generación de un campo de ondas electromagnéticas de alta frecuencia en el espacio de aplicación, que presenta zonas con intensidad mínima del campo eléctrico y zonas con intensidad máxima del campo eléctrico y ajuste de la intensidad máxima del campo eléctrico en el espacio de aplicación en el intervalo de 3 a 150 kV/m,
- introducción continua del hilo precursor en el espacio de aplicación y conducción del hilo precursor a través del espacio de aplicación y a través del campo de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia, en el que
- 15 - introducción de un gas de proceso en el espacio de aplicación y conducción del gas de proceso a través del espacio de aplicación con una velocidad de la circulación con relación al hilo precursor que pasa a través del espacio de aplicación de al menos 0,1 m/s, en el que la temperatura del gas de proceso se ajusta en el intervalo entre 150 y 300 °C, de tal manera que está por encima de la temperatura mínima crítica T_{crit} y por debajo de la temperatura máxima T_{max} y en el que la temperatura mínima crítica T_{crit} es aquella temperatura,
- 20 por encima de la cual las ondas electromagnéticas de alta frecuencia se acoplan en el hilo precursor que pasa a través del espacio de aplicación y se desarrollan las reacciones químicas de estabilización, y la temperatura máxima T_{max} es aquella temperatura que está 20°C por debajo de la temperatura de descomposición del hilo precursor introducido en el espacio de aplicación.

25 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque en el espacio de aplicación se genera una intensidad máxima del campo eléctrico de las ondas electromagnéticas de alta frecuencia de 5 a 50 kV/m.

3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el hilo precursor es conducido bajo una tensión del hilo en el intervalo de 0,125 a 5 cN/dtex a través del aplicador.

30 4.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el gas de proceso circula a través del espacio de aplicación perpendicularmente al hilo precursor con una velocidad de circulación de 0,1 a 2 m/s.

5.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el gas de proceso circula a través del espacio de aplicación paralelamente al hilo precursor con una velocidad media de la circulación, con relación a la sección transversal libre del espacio de aplicación, de 0,1 a 20 m/s con relación al hilo precursor que circula a través del espacio de aplicación.

35 6.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el gas de proceso es un gas que contiene oxígeno.

7.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el gas que contiene oxígeno es aire.

40 8.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el hilo precursor contiene aditivos para la mejora de la capacidad de absorción del hilo precursor frente a las ondas electromagnéticas de alta frecuencia.

9.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque en los aditivos se trata de glicol de polietileno, negro de carbón o de nanotubitos de carbono.

10.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque las ondas electromagnéticas de alta frecuencia son microonda con una frecuencia en el intervalo de 0,3 a 45 GHz.

45 11.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el tiempo de residencia del hilo precursor en el espacio de aplicación es al menos 20 segundos.

12.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el gas de proceso en el espacio de aplicación presenta una temperatura en el intervalo entre ($T_{crit} + 20^{\circ}C$ y $T_{max} - 20^{\circ}C$).

50 13.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la intensidad de campo en el espacio de aplicación presenta una intensidad variable periódicamente con el tiempo.

14.- Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el hilo precursor es conducido a través de al menos dos dispositivos de aplicación dispuestos uno detrás del otro.

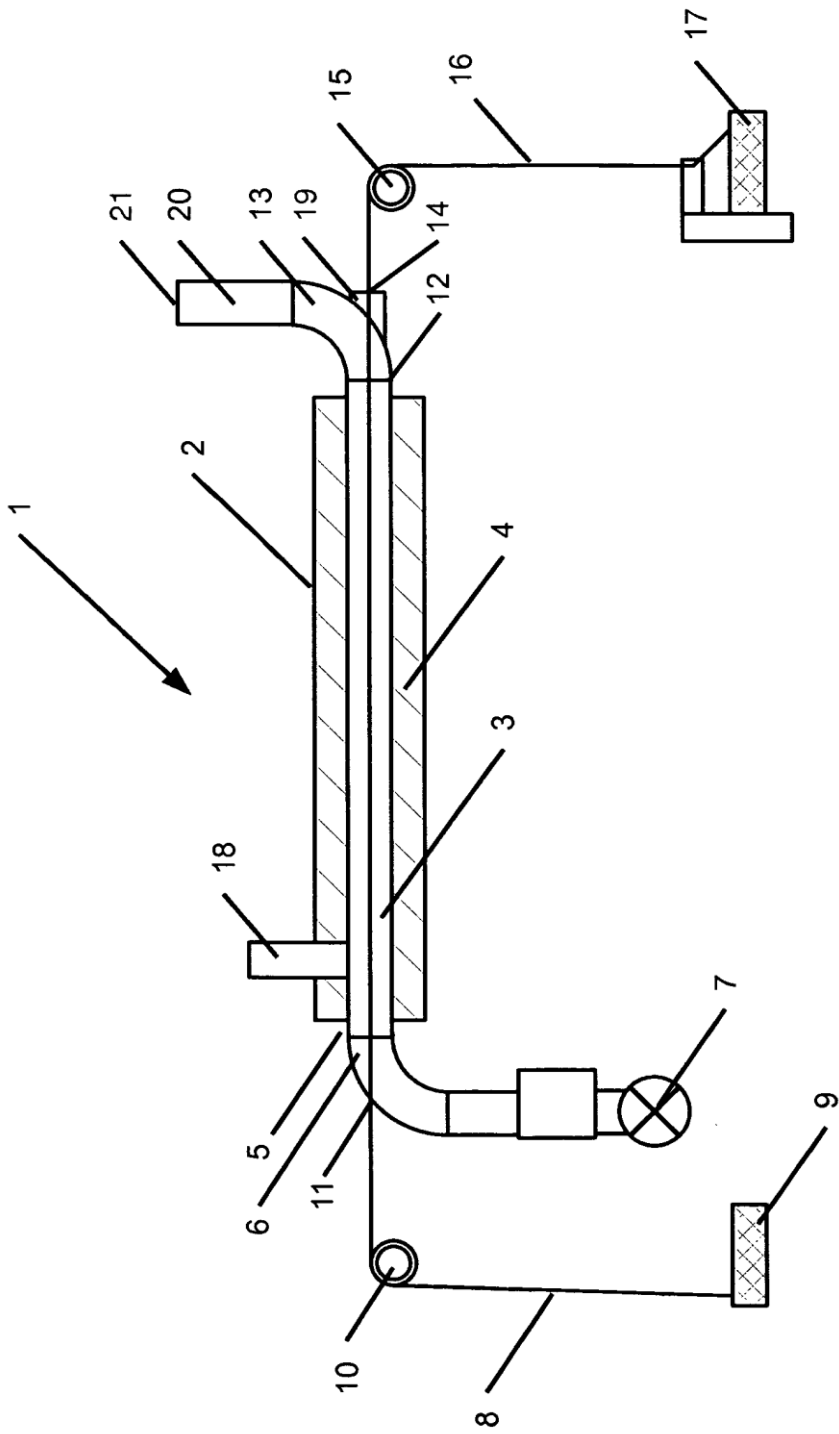


Fig. 1