

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 219**

51 Int. Cl.:

D01F 9/14 (2006.01)

D01F 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2013 PCT/US2013/049196**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14011462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13739327 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2850232**

54 Título: **Procesos para la preparación de fibras de carbono mediante el uso de trióxido de azufre en un disolvente halogenado**

30 Prioridad:

12.07.2012 US 201261670802 P

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

26.04.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**PATTON, JASSON T.;
BARTON, BRYAN E.;
BERNIUS, MARK T.;
CHEN, XIAOYUN;
HUKKANEN, ERIC J.;
RHOTON, CHRISTINA A. y
LYSENKO, ZENON**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 219 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

Procesos para la preparación de fibras de carbono mediante el uso de trióxido de azufre en un disolvente halogenado

Antecedentes de la invención

- 5 La producción mundial de fibra de carbono en 2010 fue de 40 toneladas kilométricas (KMT) y se espera que aumente a 150 KMT en 2020. Se prevé que la fibra de carbono de calidad industrial contribuirá en gran medida a este aumento, en el que el bajo costo es fundamental para las aplicaciones. El procedimiento tradicional para producir fibras de carbono se basa en el poliacrilonitrilo (PAN), que se mezcla en forma de fibra, se oxida y se carboniza. Aproximadamente el 50% del costo está asociado con el costo del propio polímero y el hilado por solución.
- 10 En un esfuerzo por producir fibras de carbono de calidad industrial y bajo costo, diversos grupos estudiaron polímeros precursores alternativos y procedimientos para fabricar fibras de carbono. Muchos de estos esfuerzos se dirigieron hacia la sulfonación de polietileno y la conversión del polietileno sulfonado en fibra de carbono. Pero los procedimientos y las fibras de carbono resultantes son inadecuados por al menos dos motivos. En primer lugar, las fibras de carbono resultantes sufren de unión entre fibras. En segundo lugar, las fibras de carbono resultantes tienen propiedades físicas que son inadecuadas.
- 15 Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4,070,446 describió un proceso de sulfonación de polietileno de alta densidad mediante el uso de un ácido clorosulfónico (Ejemplos 1 y 2), ácido sulfúrico (Ejemplos 3 y 4) o ácido sulfúrico fumante (Ejemplo 5). El Ejemplo 5 en esta patente utilizó ácido sulfúrico fumante al 25% a 60°C durante dos horas para sulfonar polietileno de alta densidad (HDPE), que luego se carbonizó. Cuando los inventores utilizaron este procedimiento para sulfonar polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), las fibras resultantes mostraron unión entre
20 fibras y propiedades físicas deficientes. En consecuencia, este procedimiento se consideró inadecuado.
- En *Materials and Manufacturing Processes*, Vol. 9, No. 2, 221-235, 1994, y en *Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications-II; Proceedings of a Symposium*, 475-485, 1993, Zhang y Bhat informaron un procedimiento para la sulfonación de fibras de polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMW) mediante el uso de ácido sulfúrico solamente. Ambos artículos reportan las mismas fibras iniciales de Spectra y el mismo proceso de sulfonación. Las fibras se envolvieron sobre un marco y se sumergieron en ácido sulfúrico a 130-140°C y la temperatura se elevó lentamente hasta 200°C. Los tiempos de sulfonación exitosos fueron entre 1,5 y 2 horas. Las fibras se retiraron a intervalos discretos y se lavaron con agua del grifo, se secaron en un horno a 60°C y se carbonizaron en una atmósfera inerte a 1150°C. Aunque en este procedimiento se obtuvieron buenas propiedades mecánicas de las fibras de carbono, se utilizaron una costosa fibra polimérica hilada en gel y tiempos de reacción prolongados. Como resultado, consideramos que este procedimiento es inadecuado.
- 25 En *Polymer Bulletin*, 25, 405-412, 1991 y *Journal of Materials Science*, 25, 4216 - 4222, 1990 de A. J. Pennings et al. se convirtió un polietileno de baja densidad lineal en fibra de carbono al sumergir las fibras en ácido clorosulfónico a temperatura ambiente durante 5-20 horas. Este proceso sería extremadamente costoso desde una perspectiva industrial debido al alto costo del ácido clorosulfónico así como a los tiempos de reacción largos.
- 30 En 2002, Leon y Leon (*International SAMPE Technical Conference Series*, 2002, Vol. 34, páginas 506-519) describieron un proceso de sulfonación de fibras de LLDPE ($d = 0,94$ g/ml) con H_2SO_4 calentado y concentrado. También se describió un sistema sulfonado en dos etapas, donde "con relación a la primera etapa, la segunda etapa de sulfonación implica: (a) tiempo de permanencia más largo a una temperatura similar (o un reactor de una etapa más grande a una sola temperatura); o (b) una concentración de ácido ligeramente superior a una temperatura más alta". Véase la página 514. No se divulgaron tiempos y temperaturas específicas. En esta referencia, las propiedades de tracción de las fibras de carbono resultantes se determinaron de manera diferente que la convencional. Las áreas transversales utilizadas para el ensayo de tracción fueron "calculadas a partir de las mediciones de densidad (por picnometría) y de peso por unidad de longitud" (pág. 516, Tabla 3- pág. 517). Sin embargo, el procedimiento ASTM D4018 describe que los diámetros deberían medirse directamente por microscopía. Después de ajustar las propiedades de tracción indicadas a partir de los diámetros medidos con microscopía (Tabla 2, pág. 517) se determinaron nuevos valores, como se indica a continuación:
- 35
40
45

Ensayo #	Diámetros est.	Diámetros medidos	Módulo de Young reportado (GPa)	Resistencia a la tracción (GPa)	Módulo de Young ajustado (GPa)	Fuerza de tracción ajustada (GPa)	Deformación (%)
22	9-10	14,3	105	0,903	51	0,44	0,86
26	9-10	13,2	s.d.	1,54	s.d.	0,89	NA
27	9-10	14,0	134	1,34	68	0,68	1,0

Los procedimientos divulgados en la presente referencia producen fibras de carbono que tienen una resistencia a la

tensión y un módulo inadecuados.

A pesar de estos esfuerzos, todavía se necesitan procedimientos adecuados para convertir fibras poliméricas basadas en polietileno en polímeros carbonizados. De este modo, se divulgan procedimientos de fabricación de polímeros carbonizados (preferiblemente fibras de carbono) a partir de un polímero, que comprenden la sulfonación del polímero para formar un polímero sulfonado y el posterior tratamiento con disolvente caliente de las fibras sulfonadas, seguido de la carbonización del polímero. Estos procedimientos dan lugar a polímeros carbonizados de calidad industrial (preferiblemente fibras de carbono) que tienen propiedades superiores cuando se comparan con los que no se trataron con un disolvente caliente. Estos nuevos procedimientos trabajan con todos los procedimientos de sulfonación.

10 Sumario de la invención

En un aspecto, se divulgan en la presente procesos para preparar polímeros carbonizados, que comprenden:

a) sulfonación de un polímero con un agente sulfonante, que comprende SO_3 disuelto en un disolvente halogenado para formar un polímero sulfonado;

15 b) tratamiento del polímero sulfonado con un disolvente calentado, donde la temperatura del disolvente es al menos 95°C y donde el disolvente calentado es un disolvente prótico calentado y/o un disolvente polar calentado; y

c) carbonización del producto resultante por calentamiento a una temperatura que oscila entre 500 y 3000°C .

20 Los compuestos y procesos divulgados en la presente utilizan materiales de partida poliméricos. Los materiales poliméricos de partida pueden estar en forma de telas, láminas, fibras o combinaciones de estas. En una realización preferida, el material polimérico de partida está en forma de una fibra y el polímero carbonizado resultante es una fibra de carbono.

En otro aspecto, se divulgan fibras de carbono fabricadas de acuerdo con los procesos antes mencionados.

Breve descripción de los gráficos

La Figura 1 es una tabla que resume datos para varias fibras de carbono de control y experimentales.

25 Descripción detallada

30 Como se mencionó anteriormente, el agente sulfonante comprende SO_3 disuelto en un disolvente halogenado. Típicamente, se burbujea SO_3 gaseoso en un disolvente halogenado (o por encima de él) o se disuelve SO_3 líquido o sólido o un polímero de SO_3 en un disolvente halogenado. Sin embargo, si se desea, puede utilizarse SO_3 gaseoso en combinación con otro u otros gases. El procedimiento exacto para combinar el SO_3 gaseoso y el disolvente está dentro de las capacidades de un entendido en la técnica.

35 Los disolventes halogenados adecuados contienen al menos un halógeno (seleccionado del grupo que consiste en F, Cl, Br e I) y tienen de 1 a 30 carbonos. Si se desea, puede usarse una combinación de dos o más disolventes halogenados. Los ejemplos incluyen fluorocarburos, clorocarburos, bromocarburos, clorofluorocarburos, bromofluorocarburos o combinaciones de los estos. También son adecuados disolventes perfluorados y perclorados y disolventes en los que todos los hidrógenos se sustituyen por una combinación de grupos bromo, cloro y/o fluoro. En una realización, el disolvente es un fluorocarbono, un bromocarbono, un clorocarbono, un clorofluorocarbono o combinaciones de estos. Los ejemplos específicos de disolventes adecuados incluyen Br_2ClFC ; Br_2FC ; BrCl_2FC ; 1-bromo-1,1-diclorotrifluoroetano; 1,2-dibromotetrafluoroetano; pentaclorofluoroetano; 1,2-difluorotetracloroetano; 1,1,1-triclorofluorometano; cloruro de metileno; 1,2-dibromometano; 1,2-dicloroetano; 1,1,2,2-tetracloroetano y/o 40 mezclas de estos. Se prefieren particularmente los disolventes que contienen cloro y de éstos, el 1,2-dicloroetano. Y aunque es posible que se puedan usar disolventes no halogenados o combinados con disolventes halogenados, se prefieren disolventes halogenados o, en su defecto, disolventes inertes.

45 La concentración del SO_3 en el disolvente halogenado puede ser de 0,01 a 24 moles por litro. Más preferiblemente, la concentración es de 0,1 a 14 moles por litro. Aún más preferiblemente, la concentración es menor a 10 moles por litro. Más preferiblemente, la concentración es menor de 0,15 a 5 moles por litro. Aún más preferiblemente, la concentración es de 0,5 a 4 moles por litro.

El SO_3 en el disolvente halogenado puede añadirse a la mezcla de reacción gota a gota, en porciones o de una vez.

El SO_3 en el disolvente halogenado puede añadirse a polímero o el polímero puede añadirse al SO_3 en el disolvente halogenado.

50 El SO_3 añadido al disolvente halogenado para producir la solución deseada puede provenir de una diversidad de fuentes, SO_3 líquido, SO_3 gaseoso o incluso aductos de base de Lewis, como $\text{DMSO}:\text{SO}_3$, $\text{DMF}:\text{SO}_3$. Si se desea, el disolvente halogenado puede incluir uno o más disolventes adicionales, como hidrocarburos, éteres, sulfóxidos o amidas. Más específicamente, se pueden usar hidrocarburos $\text{C}_4\text{-C}_8$, alquilo- $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-O}$ -alquilo- $\text{C}_2\text{-C}_6$, DMF o DMSO.

La reacción de sulfonación se lleva a cabo típicamente a una temperatura de aproximadamente 0-140°C. Más preferiblemente, la temperatura es de 0-90°C. Más preferiblemente, la temperatura de reacción es de 10-80°C. Aún más preferiblemente, la temperatura de reacción es de 15-60°C. Incluso más preferiblemente, la temperatura de reacción es de 20-35°C.

5 Los tiempos de la reacción de sulfonación varían de 5 segundos a 16 horas. Más preferiblemente, los tiempos de reacción varían de 1 minuto a 8 horas. Aún más preferiblemente, el tiempo de reacción es inferior a 6 horas. Incluso más preferiblemente, el tiempo de la reacción de sulfonación varía de 2 minutos a 4 horas o de 5 minutos a 1 hora. Por supuesto, se sabe en la técnica que el tiempo de reacción de sulfonación está afectado por el diámetro de la fibra (si se está utilizando una fibra), el porcentaje de cristalinidad del polímero r, la identidad y la concentración del o los comonomeros -de estar presentes, la densidad del polímero, la concentración de dobles enlaces en el polímero, la porosidad del polímero, la temperatura de sulfonación y la concentración del reactivo de sulfonación. La optimización de la temperatura de sulfonación, la concentración del reactivo de sulfonación y la velocidad de adición y el tiempo de reacción están dentro de la capacidad de un entendido en la técnica.

15 La reacción de sulfonación se realiza normalmente a presión ambiente/atmosférica. Pero si se desea, se pueden usar presiones mayores o menores que la presión ambiente.

20 Un procedimiento para disminuir el tiempo de la reacción de sulfonación es hinchar el polímero con un disolvente adecuado antes o durante la reacción de sulfonación. En una realización, un polímero podría tratarse con un disolvente de hinchamiento adecuado antes del tratamiento con una solución de SO₃ de disolvente halogenado. Alternativamente, el polímero podría hincharse con un disolvente adecuado durante la etapa de sulfonación con una emulsión, solución o bien, una combinación de agente de hinchamiento y agente sulfonante. Un beneficio adicional de llevar a cabo una o varias etapas de hinchamiento antes o durante la sulfonación es una distribución de azufre más uniforme a través del polímero y, por consiguiente, condiciones y propiedades de procesamiento mejoradas.

25 Después de sulfonar el polímero, se trata con un disolvente calentado. Las temperaturas aceptables son al menos 95°C. Más preferiblemente, al menos 100°C. Aún más preferiblemente, al menos 105°C o 110°C. Incluso más preferiblemente, al menos 115°C. Más preferiblemente, al menos 120°C. La temperatura máxima es el punto de ebullición del disolvente o 180°C. En una realización, la temperatura del disolvente es 100-180°C. Alternativamente, la temperatura del disolvente es 120-180°C. Aunque pueden utilizarse temperaturas por debajo de 120°C, la velocidad de reacción es más lenta y, por lo tanto, menos económica a medida que disminuye el rendimiento de la reacción.

30 Los disolventes son polares y/o próticos. Los ejemplos de disolventes próticos incluyen ácidos minerales, agua y vapor de agua. El H₂SO₄ es un disolvente prótico preferido. En una realización, el disolvente calentado es H₂SO₄ a una temperatura de 100-180°C. Aún más preferiblemente, el disolvente calentado es H₂SO₄ a una temperatura de 120-160°C.

35 Alternativamente, el disolvente calentado puede ser un disolvente polar. Los ejemplos de disolventes polares adecuados incluyen DMSO, DMF, NMP, disolventes halogenados de punto de ebullición adecuado o combinaciones de estos. Preferiblemente, el disolvente calentado es un disolvente polar a una temperatura de 20-160°C.

40 Debe entenderse que cuando se utilizan fibras de polímero, la naturaleza de las fibras de polímero, su diámetro, tamaño del hilado, porcentaje de cristalinidad, la identidad y concentración del o los comonomeros -de estar presentes y la densidad de la fibra polimérica afectarán las condiciones de reacción que se utilizan. De igual modo, la temperatura del disolvente calentado utilizado en el tratamiento con disolvente calentado y la concentración de H₂SO₄ (si se utiliza H₂SO₄) también depende de la naturaleza de las fibras poliméricas, su diámetro, tamaño del hilado y porcentaje de cristalinidad.

45 Una vez completada la reacción de sulfonación (lo que significa que se sulfonó el 1%-100% del polímero) como se determinó a partir del análisis termogravimétrico (TGA), el polímero puede desgasificarse y, opcionalmente, lavarse con uno o más disolventes. Si el polímero se desgasifica, se puede usar cualquier procedimiento conocido en la técnica. Por ejemplo, el polímero puede ser sometido a vacío o pulverizado con un gas presurizado.

50 Si el polímero se lava, el lavado comprende el enjuague, la pulverización o el contacto del polímero con un disolvente o una combinación de disolventes, donde el disolvente o la combinación de disolventes está a una temperatura de -100°C as 200°C. Los disolventes preferidos incluyen agua, alcoholes C₁-C₄, acetona, ácido diluido (como ácido sulfúrico), disolventes halogenados y combinaciones de estos. En una realización, el polímero se lava con agua y luego acetona. En otra realización, el polímero se lava con una mezcla de agua y acetona. Una vez que el polímero se lava, se puede secar con papel secante, secar al aire, calentar con una fuente de calor (como un horno convencional, un horno de microondas o mediante el soplado de gas o gases calentados sobre el polímero) o combinaciones de estos.

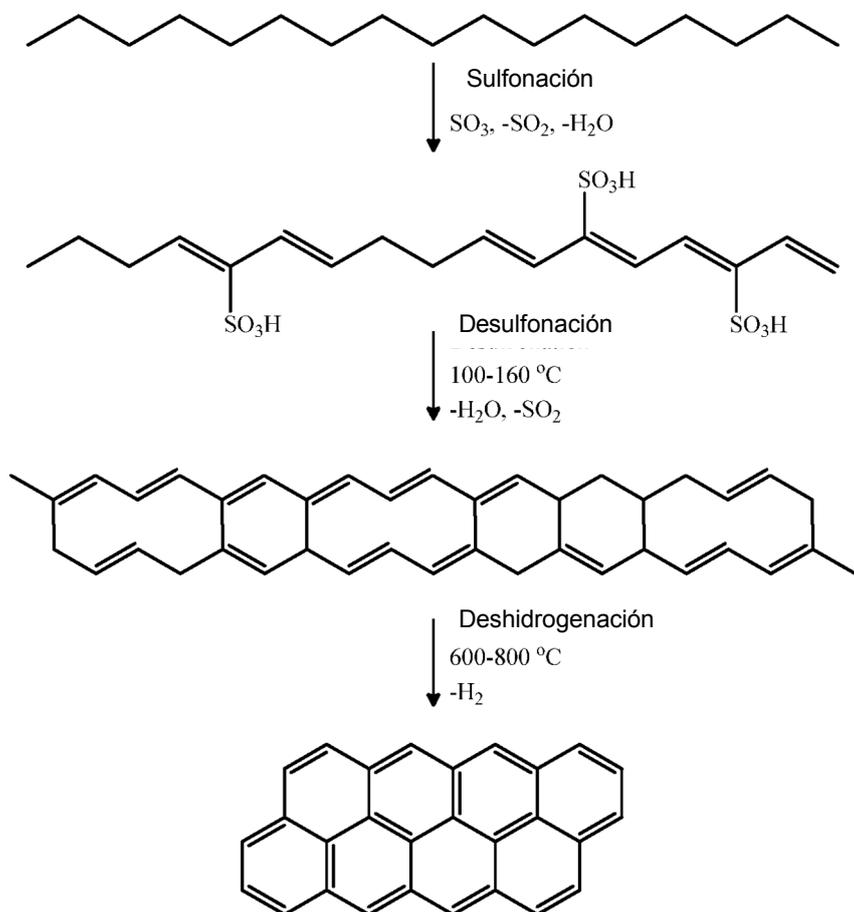
55 El polímero utilizado en la presente consiste en homopolímeros hechos de polietileno, polipropileno, poliestireno y polibutadieno o comprenden un copolímero de etileno, propileno, estireno y/o butadieno. Los copolímeros preferidos incluyen copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno, copolímeros de

propileno/octeno, copolímeros de propileno/hexeno, copolímeros de propileno/buteno, copolímeros de estireno/octeno, copolímeros de estireno/hexeno, copolímeros de estireno/buteno, copolímeros de estireno/propileno, copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de butadieno/octeno, copolímeros de butadieno/hexeno, copolímeros de butadieno/buteno, copolímeros de butadieno/propileno, copolímeros de butadieno/estireno o una combinación de dos o más de estos. Se prefieren los homopolímeros de etileno y los copolímeros que comprenden etileno. Los polímeros utilizados en la presente pueden contener cualquier disposición de unidades de monómero. Los ejemplos incluyen polímeros lineales o ramificados, copolímeros alternados, copolímeros de bloque (como dibloque, tribloque o multibloque), terpolímeros, copolímeros de injerto, copolímeros de cepillo, copolímeros de peine, copolímeros en estrella o cualquier combinación de dos o más de estos.

Las fibras de polímero utilizadas en la presente (cuando se usan fibras) pueden tener cualquier forma transversal, como fibras circulares, en forma de estrella, huecas, triangulares, cinta, etc. Las fibras de polímero preferidas son de forma circular. Además, las fibras poliméricas se pueden producir por cualquier medio conocido en la técnica, como hilado por fusión (componente único, bicomponente o multicomponente), hilado por solución, electrohilado, colada y corte de película, hilado por unión, hilado por evaporación súbita e hilado en gel. El hilado por fusión es el procedimiento de producción de fibras preferido.

Cabe destacar que el tratamiento con un disolvente calentado es vital para las invenciones divulgadas en la presente. Como se muestra a continuación, el tratamiento con disolvente calentado mejora significativamente las propiedades físicas de la fibra de carbono resultante en comparación con las fibras de carbono que no se trataron con un disolvente calentado. Sin pretender estar limitados por una teoría particular, se cree que el tratamiento con disolvente calentado permite que las fibras se sometan a reticulación, lo que mejora sus propiedades físicas, al tiempo que inhibe la capacidad de las fibras para fundirse o someterse a la unión entre fibras.

Como se ha mencionado anteriormente, en algunas realizaciones, la reacción de sulfonación no se lleva a término. Por el contrario, después de que la reacción esté entre 1% y 99% completa (o más preferiblemente entre 40% y 99% completa), se detiene la reacción de sulfonación y luego se completa en la etapa de tratamiento con disolvente caliente (cuando el disolvente caliente es un ácido mineral, como ácido sulfúrico concentrado). Si se desea, se puede realizar la sulfonación, el tratamiento con un disolvente caliente y/o la carbonización cuando la fibra polimérica (también llamada "hilado") está bajo tensión. Se conoce en la técnica de la fibra de carbono que mantener la tensión ayuda a controlar la contracción de la fibra. También se ha sugerido que minimizar la contracción durante la reacción de sulfonación aumenta las propiedades de tensión de la fibra de carbono resultante.



Sin pretender estar limitados por una teoría particular, se cree que los grupos de ácido sulfónico dentro de las fibras de polietileno sulfonadas se sujetan a una reacción térmica a aprox. 145°C (el comienzo ocurre alrededor de los 120-130 °C) que produce SO₂ y H₂O a la vez que genera nuevos enlaces carbono-carbono dentro del polímero. Esto se verificó mediante espectroscopía de estructura de absorción de rayos X (NEXAFS) Near-Edge, que mostró que el calentamiento de las fibras de polietileno sulfonadas da como resultado una disminución de los enlaces C=C y un aumento de los enlaces simples C-C. Este resultado es consistente con la formación de nuevos enlaces entre átomos de C no unidos previamente a expensas de los dobles enlaces C-C. La adición de disolvente separa los filamentos individuales e impide la fusión de filamentos. Véase el esquema a continuación, que ilustra la transformación química genérica que se produce durante todo el proceso. Un entendido en la técnica debe entender que la variedad y complejidad de otros grupos funcionales se presentan en todas las etapas y se han omitido en la presente en mérito a la claridad.

Esquema 1 El proceso químico genérico de un hidrocarburo que reacciona con SO₃ y genera un polímero de tipo poliacetileno con grupos de ácido sulfónico, una etapa térmica subsiguiente que reticula las cadenas poliméricas individuales y la deshidrogenación a temperaturas elevadas dan como resultado el polímero carbonizado deseado.

Cabe destacar que el simple calentamiento de las fibras sulfonadas en un horno da como resultado un alto grado de fusión de fibras, donde se fusionan o agregan de otro modo diferentes fibras; las fibras fusionadas tienden a ser muy frágiles y tienen malas propiedades mecánicas. Por el contrario, el tratamiento de fibras poliméricas sulfonadas con un disolvente calentado da como resultado fibras que tienen una fusión de fibras significativamente menor. Estas fibras tienen mejores valores de resistencia a la tensión y mayor elongación en el punto de ruptura (deformación). Se cree que la función del disolvente es minimizar las interacciones del enlace de hidrógeno inter-fibras entre los grupos de ácido sulfónico de la superficie, lo que evita la reticulación entre fibras y la fusión de fibras durante la etapa de tratamiento con disolventes calientes. Una hipótesis alternativa emplea el disolvente calentado para eliminar el polímero sulfonado de bajo peso molecular de las fibras poliméricas. Sin eliminar este subproducto inter-fibras (es decir, el polímero sulfonado de bajo peso molecular), el tratamiento térmico provoca una reticulación similar y, finalmente, las fibras se fusionan.

Es posible que la reacción de sulfonación no llegue a su finalización, lo que produce fibras huecas (como se conoce en la técnica), cuando se utilizan fibras como material de partida. En tales casos, el uso de ácido sulfúrico caliente en el tratamiento con disolventes calientes continuará la reacción de sulfonación hasta su finalización, mientras se produce la reacción térmica. En una realización de esta invención, se podrían producir fibras de carbono huecas a partir de este proceso mediante la reducción de la cantidad de tiempo en la cámara de sulfonación, el baño de ácido sulfúrico caliente, o ambos, al mismo tiempo que se conserva la ventaja de producir fibras no fusionadas. Si se desea, se pueden ajustar las cantidades relativas de sulfonación realizadas en la reacción de sulfonación y el tratamiento con disolvente caliente para alterar las propiedades físicas de las fibras de carbono resultantes.

Si se desea, se puede realizar la sulfonación, el tratamiento con un disolvente caliente y/o la carbonización cuando el polímero está bajo tensión. La siguiente discusión se basa en el uso de una fibra polimérica (también llamada "hilado"). Se conoce en la técnica de la fibra de carbono que mantener la tensión ayuda a controlar la contracción de la fibra. También se ha sugerido que minimizar la contracción durante la reacción de sulfonación aumenta el módulo de la fibra de carbono resultante.

Cuando se utilizaba SO₃ en un disolvente halogenado para realizar la reacción de sulfonación se descubrió que la fibra polimérica podría mantenerse bajo una tensión de hasta 22 MPa (preferentemente, tensiones de hasta 16,8 Mpa), que el tratamiento con un disolvente calentado podría realizarse mientras la fibra polimérica estuviera bajo una tensión de hasta 25 MPa, y la carbonización podría llevarse a cabo mientras la fibra polimérica estuviera bajo una tensión de hasta 14 MPa (preferentemente, tensiones de hasta 5,3 MPa). En una realización, se llevó a cabo el procedimiento donde al menos una de las tres etapas mencionadas anteriormente se llevó a cabo bajo tensión. En una realización preferida, la sulfonación, el tratamiento con un disolvente calentado y la carbonización se realizan mientras la fibra polimérica está bajo una tensión mayor que 1 MPa. Como se apreciará fácilmente, es posible ejecutar las diferentes etapas a diferentes tensiones. Así, en una realización, la tensión durante la etapa de carbonización difiere de la de la etapa de sulfonación. También debe entenderse que las tensiones para cada paso dependen también de la naturaleza del polímero, del tamaño y la tenacidad de la fibra polimérica. Por lo tanto, las tensiones anteriores son lineamientos que pueden cambiar a medida que cambian la naturaleza y el tamaño de las fibras.

La etapa de carbonización se realiza mediante el calentamiento de las fibras sulfonadas y tratadas térmicamente. Típicamente, la fibra pasa a través de un horno de tubo a temperaturas que oscilan entre 500 y 3000°C. Más preferiblemente, la temperatura de carbonización es de al menos 600°C. En una realización, la reacción de carbonización se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre 700 y 1.500°C. La etapa de carbonización puede realizarse en un horno de tubo en una atmósfera de gas inerte o al vacío. Un entendido en la técnica apreciará que, si se desea, se pueden preparar fibras de carbono activado mediante los procedimientos descritos en la presente solicitud.

En una realización preferida, los procedimientos comprenden:

a) sulfonación del polímero que contiene polietileno con SO₃ en un disolvente halogenado, donde la reacción de

sulfonación se realiza a una temperatura que oscila entre 0 y 90°C para formar un polímero sulfonado;

b) tratamiento del polímero sulfonado con un disolvente calentado, donde la temperatura del disolvente oscila entre 100 y 180°C; y

5 c) carbonización del producto resultante por calentamiento a una temperatura que oscila entre 500 y 3000°C, donde al menos una de las etapas a), b) y c) se realiza mientras el polímero está bajo una tensión de hasta 14 MPa.

En esta realización preferida, el disolvente calentado es DMSO, DMF o un ácido mineral; y/o el polímero que contiene polietileno es un homopolímero de polietileno o copolímeros de polietileno que comprenden copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno o una combinación de dos o más de los ellos y/o un disolvente halogenado es un clorocarbono, y/o las etapas a), b) y c) se realizan mientras el polímero está bajo una tensión mayor que 1 MPa.

Aún más preferiblemente, en esta realización preferida, el disolvente práctico es un ácido mineral que es un ácido sulfúrico concentrado a una temperatura que oscila entre 115 y 160°C.

15 También se describen en la presente fibras de carbono fabricadas de acuerdo con cualquiera de los procedimientos antes mencionados.

En los siguientes ejemplos se determinaron las propiedades de tensión (módulo de Young, resistencia a la tensión, % de tensión (% de alargamiento en el punto de ruptura)) para filamentos simples (fibras) mediante un Instron modelo 5965 de doble columna, a través de los procedimientos descritos en el procedimiento ASTM C1557. Los diámetros de fibra se determinaron con microscopía óptica y difracción con láser antes de la fractura.

20 **Ejemplo 1 (Control):** Se hiló un copolímero de etileno y 1-octeno (0,33% en moles, 1,3% en peso) con $M_w = 58,800$ g/mol y $M_w/M_n = 2,5$ en un hilado continuo de fibras. Las fibras tenían un diámetro de 15-16 micrones, una tenacidad de 2 g/denier y una cristalinidad de 57%. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 1.000 g (17 MPa). Las fibras se trataron entonces a temperatura ambiente con una solución de $SO_3/1,2$ -dicloroetano/1,2-dicloroetano 1,9 M durante 4 horas, se lavaron con 1,2-dicloroetano, agua y acetona, y luego se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas; sin embargo las fibras eran demasiado débiles para manipular o carbonizar.

30 **Ejemplo 2 (Control):** Se utilizaron las mismas fibras poliméricas que en el ejemplo 1. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 1.000 g (17 MPa). Las fibras se trataron entonces a temperatura ambiente con una solución de $SO_3/1,2$ -dicloroetano/1,2-dicloroetano 1,9 M durante 5 horas. Las fibras se lavaron luego con 1,2-dicloroetano, una solución de 5% vol de MeOH/1,2-dicloroetano y acetona, y luego se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas; sin embargo las fibras eran demasiado débiles para manipular o carbonizar.

35 **Ejemplo 3 (tratamiento térmico con 1,2-dicloroetano):** Se utilizaron las mismas fibras poliméricas que en el ejemplo 1. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 500 g (13 MPa). Las fibras se trataron entonces a temperatura ambiente con una solución de $SO_3/1,2$ -dicloroetano/1,2-dicloroetano 1,9 M durante 4 horas. Después se lavaron las fibras con 1,2-dicloroetano y se añadió 1,1,2,2-tetracloroetano. Las fibras luego se calentaron a 120°C con una tensión de 40 g (~ 0,7 MPa) y se mantuvieron a esa temperatura durante 1 hora. Después de dejarlas enfriar, las fibras se lavaron con agua y acetona y se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas; sin embargo las fibras eran demasiado débiles para manipular o carbonizar.

Ejemplo 4: Experimental

45 Se utilizaron las mismas fibras poliméricas que en el ejemplo 1. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 200 g (3,3 MPa). Las fibras se trataron entonces a temperatura ambiente con una solución de $SO_3/1,2$ -dicloroetano/1,2-dicloroetano 1,9 M durante 30 minutos. Después de este punto, la reacción del análisis de TGA indicaba que 10% del polietileno había reaccionado. Después se lavaron las fibras con 1,2-dicloroetano. Las fibras se trataron luego con ácido sulfúrico al 96% durante 1 hora a 100°C y 1 hora a 120°C. Las fibras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se lavaron con ácido sulfúrico al 50%, agua, acetona y luego se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas. El hilado de fibras sulfonadas se colocó luego en un horno tubular bajo una tensión de 250 g (4,5 MPa) y se calentó a 1150°C durante 5 horas bajo nitrógeno. Las propiedades de tensión resultantes de un promedio de ~ 15 filamentos se muestran en la Figura 1.

Ejemplo 5: Experimental

55 La misma fibra sulfonada producida a partir del Ejemplo 4 se colocó luego en un horno tubular bajo una tensión de 500 g (9 MPa) y se calentó a 1150°C durante 5 horas bajo nitrógeno. Se examinó la tensión de los filamentos individuales de este hilado. Las propiedades de tensión resultantes de un promedio de ~ 15 filamentos se muestran en la Figura 1.

Ejemplos 6 a 8: Experimental

Las fibras de partida utilizadas en el Ejemplo 1 se calentaron para tener un diámetro de 13-15 micrones, una tenacidad de 5,9 g/denier y una cristalinidad de ~ 67%. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 400 g (8 MPa). Las fibras se trataron entonces a temperatura ambiente con una solución de SO₃/1,2-dicloroetano/1,2-dicloroetano 1,9 M durante 30 minutos.

Después se lavaron las fibras con 1,2-dicloroetano. Las fibras se trataron entonces con ácido sulfúrico al 96% a 120°C durante los siguientes periodos:

Ejemplo 6 - 30 minutos

Ejemplo 7 - 45 minutos

Ejemplo 8 - 60 minutos

Las fibras luego se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se lavaron con ácido sulfúrico al 50%, agua, acetona y finalmente se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas. El hilado de fibras sulfonadas se colocó luego en un horno tubular bajo una tensión de 500 g (10 MPa) y se calentó a 1150°C durante 5 horas bajo nitrógeno. Se examinó la tensión de los filamentos individuales de este hilado. Las propiedades de tensión resultantes de un promedio de ~ 15 filamentos se muestran en la Figura 1.

Ejemplo 9: Experimental

Se hiló un copolímero de etileno y 1-buteno (3,6% en moles, 7% en peso) con $M_w = 60,500$ g/mol y $M_w/M_n = 2,7$ en un hilado continuo de fibras. Las fibras tenían un diámetro de ~16,5 micrones, una tenacidad de 1,8 g/denier y una cristalinidad de ~45%. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 40 g (~0,5 MPa). Las fibras se trataron entonces a temperatura ambiente con una solución de SO₃/1,2-dicloroetano/1,2-dicloroetano 1,9 M durante 10 minutos. Después se lavaron las fibras con 1,2-dicloroetano. Las fibras se trataron luego con ácido sulfúrico al 96% durante 10 minutos a 120°C. Las fibras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se lavaron con ácido sulfúrico al 50%, agua, acetona y luego se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas. El hilado de fibras sulfonadas se colocó luego en un horno tubular bajo una tensión de 50 g (0,8 MPa) y se calentó a 1150°C durante 5 horas bajo nitrógeno. Se examinó la tensión de los filamentos individuales de este hilado. Las propiedades de tensión resultantes de un promedio de ~ 15 filamentos se muestran en la Figura 1.

Ejemplo 10: Experimental

La misma fibra sulfonada producida a partir del Ejemplo 9 se colocó luego en un horno tubular bajo una tensión de 100 g (~1,7 MPa) y se calentó a 1150°C durante 5 horas bajo nitrógeno. Se examinó la tensión de los filamentos individuales de este hilado. Las propiedades de tensión resultantes de un promedio de ~ 15 filamentos se muestran en la Figura 1.

Ejemplo 11 (ejemplo comparativo):

Se utilizaron las mismas fibras poliméricas que en el ejemplo 1. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 100 g (~2 MPa). Las fibras se trataron luego con ácido sulfúrico al 96% durante 4 horas a 120°C. Las fibras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se lavaron con ácido sulfúrico al 50%, agua, acetona y luego se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas. El hilado de fibras sulfonadas se colocó luego en un horno tubular bajo una tensión de 250 g (~4,5 MPa) y se calentó a 1150°C durante 5 horas bajo nitrógeno. Las propiedades de tensión resultantes de un promedio de ~ 15 filamentos se muestran en la Figura 1.

Ejemplo 12 (ejemplo comparativo):

Las fibras poliméricas utilizadas en este ejemplo son las mismas que las utilizadas en los ejemplos 6, 7 y 8. Se ató una muestra de 1 metro de 3.300 fibras a través del aparato de vidrio y se colocó bajo una tensión de 100 g (~2 MPa). Las fibras se trataron luego con ácido sulfúrico al 96% durante 4 horas a 120°C. Las fibras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se lavaron con ácido sulfúrico al 50%, agua, acetona y luego se secaron. El análisis de TGA verificó que las fibras estaban completamente sulfonadas. El hilado de fibras sulfonadas se colocó luego en un horno tubular bajo una tensión de 500 g (10 MPa) y se calentó a 1150°C durante 5 horas bajo nitrógeno. Las propiedades de tensión resultantes de un promedio de ~ 15 filamentos se muestran en la Figura 1.

REIVINDICACIONES

1. Procesos para preparar fibras de carbono, que comprenden:
 - a) sulfonación de un polímero con un agente sulfonante que comprende SO_3 en un disolvente halogenado para formar un polímero sulfonado;
 - 5 b) tratamiento del polímero sulfonado con un disolvente calentado, donde la temperatura del disolvente es de al menos 95°C y donde el disolvente calentado es un disolvente polar calentado y/o un prótico calentado; y
 - c) carbonización del producto resultante por calentamiento a una temperatura que oscila entre 500 y 3000°C .
2. Procesos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que la concentración del agente sulfonante en el disolvente halogenado oscila entre $0,01$ y 24 moles/litro.
3. Procesos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en los que el disolvente es un fluorocarbono, un bromocarbono, un clorocarbono, un clorofluorocarbono o combinaciones de ellos.
4. Procesos de acuerdo con la reivindicación 3, en los que el disolvente es cloruro de metileno, 1,2 - dicloroetano; 1,1,2,2-tetracloroetano o mezclas de ellos.
- 15 5. Procesos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en los que el polímero es un homopolímero que consiste en polímeros que se seleccionan de polietileno, polipropileno, poliestireno y polibutadieno o donde la fibra polimérica es un copolímero de copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/butadieno, copolímeros de propileno/octeno, copolímeros de propileno/hexeno, copolímeros de propileno/buteno, copolímeros de propileno/estireno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de estireno/octeno, copolímeros de estireno/hexeno, copolímeros de estireno/buteno, copolímeros de estireno/propileno, copolímeros de estireno/butadieno, copolímeros de butadieno/octeno, copolímeros de butadieno/hexeno, copolímeros de butadieno/buteno, copolímeros de butadieno/propileno, copolímeros de butadieno/estireno o una combinación de dos o más de ellos.
- 20 6. Procesos de acuerdo con la reivindicación 5, en los que el copolímero de etileno comprende copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/buteno, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/estireno, copolímeros de etileno/butadieno o una combinación de dos o más de ellos.
- 25 7. Procesos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en los que el disolvente calentado está a una temperatura de al menos 100°C .
- 30 8. Procesos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en los que el disolvente calentado es ácido sulfúrico a una temperatura que oscila entre 100 y 180°C .
9. Procesos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en los que la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura que oscila entre 0 y 90°C .
- 35 10. Procesos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en los que la sulfonación se lleva a cabo mientras el polímero está en forma de una fibra polimérica y la fibra polimérica está bajo una tensión de hasta 22 MPa, el tratamiento con un disolvente calentado se realiza mientras la fibra polimérica está bajo una tensión de hasta 25 MPa o la carbonización se lleva a cabo mientras la fibra polimérica está bajo una tensión de hasta 14 MPa.
- 40 11. Procesos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, que comprenden:
 - a) sulfonación de un polímero que contiene polietileno con SO_3 en un disolvente halogenado, donde la reacción de sulfonación se realiza a una temperatura que oscila entre 0 y 90°C para formar un polímero sulfonado;
 - b) tratamiento del polímero sulfonado con un disolvente calentado, en el cual la temperatura del disolvente oscila entre 100 y 180°C ; y
 - c) carbonización del producto resultante por calentamiento a una temperatura que oscila entre 500 y 3000°C , en la cual al menos una de las etapas a), b) y c) se realiza mientras las fibras de polímero están bajo una tensión de hasta 14 MPa.
- 45 12. Procesos de acuerdo con la reivindicación 11, en los que el disolvente calentado es DMSO, DMF o un ácido mineral.
- 50 13. Procesos de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en los que el polímero que contiene polietileno es un homopolímero de polietileno o copolímeros de polietileno que comprenden un copolímero de etileno/octeno, un copolímero de etileno/hexano, un copolímero de etileno/buteno, una mezcla de uno o más homopolímeros y uno o más copolímeros de polietileno o una combinación de dos o más copolímeros de polietileno.

14. Procesos de acuerdo con las reivindicaciones 11 - 13, en los que el disolvente halogenado es un clorocarbono y donde se realizan las etapas a), b) y c) mientras el polímero está bajo una tensión mayor que 1 MPa.

15. Procesos de acuerdo con las reivindicaciones 11 - 14, en los que el disolvente calentado es ácido sulfúrico a una temperatura que oscila entre 115 y 160°C.

Figura 1

Ejemplo	Polímero	Tenacidad (gramos/denter)	Condiciones de sulfonación	Tratamiento con disolvente caliente	Tensión de carbonización (MPa)	Propiedades de la fibra de carbono		
						Diámetro (micras)	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tensión (GPa)
1-Control	Etileno/1-octeno	2	SO ₃ /EDC, 4 hrs, RT	Ninguno	N/A	Demasiado débil para carbonizarse		
2-Control	Etileno/1-octeno	2	SO ₃ /EDC, 5 hrs, RT	Ninguno	N/A	Demasiado débil para carbonizarse		
3-Control	Etileno/1-octeno	2	SO ₃ /EDC, 4 hrs, RT	120°C EDC, 1 hr	N/A	Demasiado débil para carbonizarse		
4	Etileno/1-octeno	2	SO ₃ /EDC, 0,5 hrs, RT	H ₂ SO ₄ durante 1 hr a 100°C, luego 1hr a 120°C	4,5	15,0	561,06	1,84
5	Etileno/1-octeno	2	SO ₃ /EDC, 0,5 hrs, RT	H ₂ SO ₄ for 1 hr a 100°C, luego 1hr a 120°C	9	14,4	560,83	1,43
6	Etileno/1-octeno			H ₂ SO ₄ for 0,5 hrs a 120°C	9	15,2	490,51	1,03
7		5,9	SO ₃ /EDC, 0,5 hrs, RT	H ₂ SO ₄ durante 0,75 hrs a 120°C	9	15,9	630,65	1,02
8				H ₂ SO ₄ durante 1hr a 120°C	9	15,7	660,70	1,06
9	Etileno/1-octeno	1,8			0,8	23,2	320,52	1,65
10	Etileno/1-octeno	1,8	SO ₃ /EDC, 10 hrs, RT	H ₂ SO ₄ durante 10 min a 120°C	1,7	23,6	300,46	1,52
11-Comparación	Etileno/1-octeno	2			4,5	12,2	560,79	1,39
12-Comparación	Etileno/1-octeno	5,9		H ₂ SO ₄ durante 4 hrs a 120°C	10	15,0	730,95	1,28

EDC es dicloruro de etileno; RT = temperatura ambiente